



Beatriz Denise Fama de Sousa

Licenciada em Engenharia Química e Bioquímica

Desenvolvimento de Formulações Orientativas de Tintas para Renovação

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Mestre Marta Santos
Resiquímica, Resinas Químicas, SA
Co-orientador: Professor Doutor Mário Eusébio
FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Isabel Maria Rôla Coelho
Arguente: Eng. Maria da Conceição Ramos Mouro
Vogal: Mestre Marta Moniz Santos



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro 2018

Beatriz Denise Fama de Sousa

Licenciada em Engenharia Química e Bioquímica

Desenvolvimento de Formulações Orientativas de Tintas para Renovação

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Mestre Marta Santos,
Resiquímica, Resinas Químicas, SA
Coorientador: Professor Doutor Mário Eusébio,
FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Isabel Maria Rôla Coelho
Arguente: Eng. Maria da Conceição Ramos Mouro
Vogal: Mestre Marta Moniz Santos

Setembro 2018

Desenvolvimento de Formulações Orientativas de Tintas para Renovação

Copyright © Beatriz Denise Fama de Sousa e Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

*“A chave da felicidade é sonhar
A chave do sucesso é tornar os sonhos realidade...”
Carla Toscano*

AGRADECIMENTOS

A realização desta dissertação de mestrado não poderia ser possível sem o apoio e a compaixão que me foi concedida ao longo deste período tão importante da minha vida, em que estou a fechar um capítulo para abrir um que espero que seja ainda mais gratificante.

Os meus maiores agradecimentos vão em primeiro lugar para o Doutor Marcos Lagoa, Administrador da Resiquímica, para a Engenheira Susana Carvalho, Diretora Técnica, e para a Doutora Catarina Ralheta por me terem concedido a oportunidade de realizar o estágio curricular numa empresa espantosa e cheia de pessoas maravilhosas que acompanharam e ajudaram em todos os momentos.

Um importante agradecimento também à Marta Santos, a minha orientadora, por toda a disponibilidade e paciência incansável que me concedeu durante este período, sem ela tudo teria sido mais complicado.

Não poderia nunca esquecer os meus colegas do Laboratório de Assistência Técnica e Aplicação, Artur Correia, Abílio Pereira e Bernardo “Lucas” Lampreia por me terem recebido de braços abertos e por fazerem a minha estadia tão fácil e recheada de humor.

Aos meus colegas do Laboratório de Investigação e Desenvolvimento e do Laboratório de Controlo de Qualidade, Jaime Silva, Rui Maia, Ricardo Rosa, Joana Matos, Susana Veloso, Rui Noel, e Anca Puiui pela simpatia com que me receberam, boa disposição e disponibilidade que demonstraram ao longo da minha permanência na empresa.

À incansável Dona Madalena, que continue muitos anos com o seu sentido de humor e carinho, uma pessoa espetacular que se preocupou comigo e de quem vou sentir imensas saudades.

À Eng. Conceição Mouro, à Eng^a Maria Espana e ao Dr. Jorge Moniz pela simpatia e ajuda demonstrada durante o estágio.

À Leinira, Valentim, Inês e Maria, os meus colegas de estágio que tiveram sempre presentes em todos os momentos do meu estágio e ouviram e deram conselhos quando algo não me corria bem, espero que continuemos assim por muitos anos.

Finalmente, e como não poderia deixar de ser, o maior agradecimento é dirigido aos meus pais, ao meu irmão, à minha avó e ao meu namorado, por todos os anos que me aturam e que ainda me vão aturar, por todo o carinho e amor, são vocês que me levam em frente e que me levantam sempre que acho que não consigo. Um amo-vos gigante do fundo do meu coração, sem vocês nada disto seria possível.

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento e a caracterização de formulações orientativas para tintas de base aquosa para renovações com um ligante *core-shell* acrílico puro produzido pela Resiquímica – Resinas Químicas, S.A.. Este trabalho teve como base o crescimento das preocupações ambientais e o aumento da remodelação de habitações turísticas em Portugal.

Os revestimentos são constituídos por solventes, ligantes, pigmentos, cargas e outros aditivos, e são utilizados tanto para fornecer efeito decorativo, como para proteger o substrato. Os revestimentos em estudo foram divididos de acordo com a sua concentração de pigmentos em volume em: esmaltes, tintas acetinadas, tintas de interior/exterior e tintas interiores mate.

O objetivo específico da presente dissertação foi a otimização de diversas propriedades dos revestimentos e, para tal, foi efetuada uma análise das formulações originais para determinar os parâmetros a otimizar: resistência ao empilhamento (esmaltes aquosos), reologia e resistência ao empilhamento (tintas acetinadas), resistência à fissuração a espessuras elevadas (tintas de interior/exterior), opacidade, resistência à fissuração a espessuras elevadas e resistência à esfrega húmida (tintas interiores mate). Foram efetuadas diversas alterações relativamente aos constituintes das formulações originais, aos quais foram aplicados um conjunto de métodos de caracterização com o intuito de avaliar a influência de cada modificação nas propriedades dos revestimentos.

Verificou-se a elevada influência que cada constituinte detém nas propriedades finais de cada grupo de revestimentos. Verificou-se que a otimização de um parâmetro vem, por vezes, a custo de outros parâmetros, pelo que se demonstrou essencial a obtenção da melhor conjugação possível entre as diversas propriedades dos revestimentos. Os objetivos principais do trabalho foram atingidos, e foram otimizadas as propriedades propostas, com exceção das tintas mate interiores, nas quais o aumento da resistência à esfrega húmida e da opacidade resultou numa ligeira diminuição da resistência à fissuração a espessuras elevadas.

Palavras-chave: revestimentos, esmaltes aquosos, tintas acetinadas, tintas de interior/exterior, tintas interiores mate.

ABSTRACT

The present dissertation has the objective of developing and characterizing formulations for water-based coatings for renovations with a pure acrylic core-shell binder produced by Resiquímica - Resinas Químicas, S.A. This work was based on the growth of environmental concerns and in the increase renovation of tourist accommodations in Portugal.

A coating is composed of solvents, binders, pigments, fillers and other additives, and is used both to provide decorative effect and to protect the substrate. The coatings under study were divided according to their concentration of pigments by volume in: high gloss, semi-gloss, interior/exterior and matt interior paints.

The specific objective of the present dissertation was the optimization of several properties of the coatings and for that, an analysis of the original formulations was made to determine the parameters to be optimized: blocking resistance (high gloss coating), rheology and blocking resistance (semi-gloss paint), high thickness cracking resistance (interior/exterior paints), opacity, high thickness cracking resistance and wet scrub resistance (matt interior paints). Several changes were made regarding the constituents of the original formulations, to which a set of characterization methods were applied to evaluate the influence of each modification on the properties of the coatings.

The influence of each component on the final properties of each group of coatings has been verified. It has been found that the optimization of one parameter sometimes comes at the expense of other parameters, whereby it has been found essential to obtain the best possible conjugation between the various properties of the coatings. The main objectives of the work were achieved, and the proposed properties were optimized, except for interior matt paints, in which the increased wet scrub resistance and opacity resulted in a slight decrease in cracking resistance at high thicknesses.

Keywords: coatings, high gloss paint, semi-gloss paint, interior/exterior paint, interior matt paint.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 - ENQUADRAMENTO	1
CAPÍTULO 2 - DISPERSÕES AQUOSAS DE POLÍMERO	7
2.1. História dos Polímeros.....	7
2.2. Polimerização em Emulsão	8
2.3. Mecanismo e Cinética da Polimerização em Emulsão.....	10
2.4. Principais Componentes da Polimerização em Emulsão.....	11
2.4.1. Meio de Dispersão	11
2.4.2. Monómero	12
2.4.3. Tensioativos	12
2.4.4. Iniciadores.....	13
2.4.5. Outros	13
2.5. Vantagens da Polimerização em Emulsão.....	14
2.6. Polímeros <i>Core-shell</i>	15
CAPÍTULO 3 - REVESTIMENTOS AQUOSOS.....	17
3.1. Revestimentos	17
3.2. Principais Constituintes	18
3.2.1. Ligante	18
3.2.2. Solvente	20
3.2.3. Pigmentos	20
3.2.4. Cargas.....	22
3.2.5. Aditivos.....	24
3.3. Formação da Película de Filme	30
3.4. Tipos de Revestimentos de Acordo com a Concentração de Pigmentos por Volume.....	31
CAPÍTULO 4 - METODOLOGIA E MÉTODOS DE ENSAIO.....	37
4.1. Metodologia	37
4.2. Produção dos Revestimentos.....	38
4.3. Métodos de Ensaio para Produto Tal Qual	40
4.3.1. Propriedades Iniciais.....	40
4.4. Métodos de Ensaio para Produto Aplicado	44
4.4.1. Propriedades Gerais	44
4.4.2. Propriedades Elastoméricas	51
4.3.3. Propriedades de Superfície	52
4.3.5. Propriedades após Envelhecimento	53

CAPÍTULO 5 - DISCUSSÃO E APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS	55
5.1. Esmaltes Aquosos	55
5.2. Tintas Acetinadas	77
5.3. Tintas de Interior/Exterior	95
5.4. Tintas Interiores Mate	107
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	123
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	131
ANEXOS.....	135

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1-Número anual de turistas em Portugal de 2010 a 2016	2
Figura 1.2- Evolução do Setor da Construção em Portugal	3
Figura 2.1- Polimerização em emulsão.....	10
Figura 2.2- Estrutura de um polímero <i>core-shell</i>	15
Figura 2.3- Método de preparação de polímeros <i>core-shell</i> por polimerização em duas etapas..	15
Figura 3.1- Principais consituintes de uma tinta.	18
Figura 3.2- Local de atuação dos diferentes tipos de coalescentes.....	29
Figura 3.3- Fase inicial da formação da película de filme.....	30
Figura 3.4- Primeira fase da formação da película de filme.	30
Figura 3.5- Segunda fase da formação da película de filme.	30
Figura 3.6- Terceira fase da formação da película de filme.....	31
Figura 3.7-Quarta fase da formação da película de filme.....	31
Figura 3.8- Esquematisação de um filme com diversos CPV.....	32
Figura 4.1 - Processo de desenvolvimento e otimização de uma formulação.	37
Figura 4.2- Dispensor e lâmina para moagem de pigmentos e cargas.....	39
Figura 4.3- Picnómetro de 100 ml.....	41
Figura 4.4- Viscosímetro ICI Cone & Plate	42
Figura 4.5- Viscosímetro de Krebs.....	42
Figura 4.6- Viscosímetro de Brookfield.	43
Figura 4.7- Potenciómetro.....	44
Figura 4.8- Aplicador em espiral de 200 e 100 μ m.....	45
Figura 4.9- Espaço CIELab.....	46
Figura 4.10- Espectrofotómetro UV-Vis.	46
Figura 4.11- Aparelho de medição de brilho.....	47
Figura 4.12- Carta de contraste.	47
Figura 4.13- Medidor de espessura.	48
Figura 4.14- Bloco metálico Meier Gauge e rasoira.....	48
Figura 4.15- Escova de pelo de búfalo.	49
Figura 4.16- Esfregão com 90 mm x 39 mm.....	50
Figura 4.17- Aparelho de medição da dureza.....	51
Figura 4.18- Ensaio de resistência ao empilhamento.....	53
Figura 5.1-Brilho especular das formulações ED01, ED02 e ED03.	60
Figura 5.2- Dureza Pendular König das formulações ED01, ED02 e ED03.....	61
Figura 5.3- Resistência ao empilhamento das formulações ED01, ED02 e ED03.....	61

Figura 5.4- Propriedades Elastoméricas das formulações ED01, ED02 e ED03.	62
Figura 5.5- Brilho especular das formulações ED03, ED04, ED05 e ED06.	66
Figura 5.6- Dureza pendular de Konig das formulações ED03, ED04, ED05 e ED06.	66
Figura 5.7- Resistência ao empilhamento das formulações ED01, ED03, ED04, ED05 e ED06.	67
Figura 5.8- Alongamento à ruptura e resistência à tração das formulações ED03, ED04, ED05 e ED06.	68
Figura 5.9- Brilho especular dos esmaltes ED04, ED06, ED07, ED08 e ED09.	72
Figura 5.10- Dureza pendular das formulações ED04, ED06, ED07, ED08 e ED09.	73
Figura 5.11- Resistência ao empilhamento das formulações ED04, ED06, ED07, ED08 e ED09.	74
Figura 5.12- Alongamento à ruptura e resistência à tração das formulações ED04, ED06, ED07, ED08 e ED09.	74
Figura 5.13- Variação do brilho especular com o envelhecimento em QUV das formulações ED01, ED04, ED05 e ED06.	76
Figura 5.14- Brilho especular das formulações TA01 e TA02.	81
Figura 5.15- Resistência ao empilhamento das formulações TA01 e TA02.	82
Figura 5.16- Brilho especular das formulações TA02, TA03 e TA05.	86
Figura 5.17 - Resistência ao empilhamento das formulações TA02, TA03 e TA05.	87
Figura 5.18- Brilho especular das formulações TA03 e TA06.	90
Figura 5.19- Resistência ao empilhamento das formulações TA03 e TA06.	91
Figura 5.20- Variação do brilho especular com o envelhecimento em QUV das formulações TA01, TA03 e TA06.	92
Figura 5.21- Correlação entre a percentagem de resíduo sólido e a percentagem mássica total de cargas presentes nas formulações.	99
Figura 5.22- Correlação entre a viscosidade Stormer e a percentagem mássica total de cargas presentes nas formulações.	99
Figura 5.23- Razão de contraste das tintas de interior/exterior.	100
Figura 5.24- Resistência à fissuração das tintas de interior/exterior.	103
Figura 5.25- Resistência à esfrega húmida DIN e ISO das tintas de interior/exterior.	104
Figura 5.26 - Resistência à fissuração das formulações TM01 e TM02.	111
Figura 5.27- Resistência à esfrega húmida das formulações TM01 e TM02.	112
Figura 5.28- Correlação entre a percentagem de resíduo sólido e a percentagem mássica total de cargas das formulações TM02, TM03, TM04, TM05, TM06, TM07 e TM08.	115
Figura 5.29- Correlação entre a lacagem e a viscosidade de Brookfield.	118
Figura 5.30- Resistência à fissuração das formulações TM02, TM03, TM04, TM05, TM06, TM07 e TM08.	119
Figura 5.31- Ordem crescente da dureza de Mohs das cargas.	120
Figura 5.32- Resistência à esfrega húmida ISO e DIN das formulações TM02, TM03, TM04, TM05, TM06, TM07 e TM08.	121

Figura 6.1- Comparação das propriedades das formulações ED01 e ED04.....	124
Figura 6.2- Comparação das propriedades das formulações TA01 e TA03.	126
Figura 6.3- Comparação das propriedades das formulações TIE01 e TIE03.	127
Figura 6.4- Comparação das propriedades das formulações TM01 e TM08.	129

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 - Monómeros contribuidores de propriedades num filme acrílico	19
Tabela 3.2 - Características do anatase e do rutilo	21
Tabela 3.3- Papel das cargas nas propriedades dos revestimentos	22
Tabela 3.4- Principais cargas e suas características	23
Tabela 3.5- Características dos diversos modificadores de reologia.	28
Tabela 3.6 - Influência do aumento do CPV na película de revestimento seco.	31
Tabela 3.7- Classificação dos diferentes revestimentos de acordo com o seu CPV	32
Tabela 3.8 - Caracterização dos diferentes revestimentos de acordo com o seu CPV.	32
Tabela 3.9 - Propriedades do revestimento em função do CPV e do CPVC.	33
Tabela 4.1 - Propostas de otimização para as formulações originais.	38
Tabela 4.2- Propriedades do ligante <i>core-shell</i> acrílico puro.....	38
Tabela 4.3- Avaliação da perda de espessura de acordo classes.	50
Tabela 5.1- Perfil de ensaios aplicado aos esmaltes aquosos.	55
Tabela 5.2- Formulação dos esmaltes aquosos ED01, ED02 e ED03.	57
Tabela 5.3- Propriedades do produto tal qual das formulações ED01, ED02 e ED03.	57
Tabela 5.4- Propriedades gerais das formulações ED01, ED02 e ED03.	59
Tabela 5.5- Formulação dos esmaltes aquosos ED03, ED04, ED05 e ED06.....	63
Tabela 5.6- Propriedades do produto tal qual das formulações ED04, ED05 e ED06.....	64
Tabela 5.7- Propriedades gerais das formulações ED04, ED05 e ED06.	65
Tabela 5.8- Formulação dos esmaltes aquosos ED04, ED06, ED07, ED08 e ED09.....	70
Tabela 5.9- Propriedades do produto tal qual das formulações ED07, ED08, ED09 e ED010..	71
Tabela 5.10- Propriedades do gerais das formulações ED07, ED08 e ED09.	71
Tabela 5.11- Características após envelhecimento artificial dos esmaltes ED01, ED04, ED05 e ED06.....	75
Tabela 5.12- Perfil de ensaios aplicado às tintas acetinadas.	77
Tabela 5.13- Formulação das tintas acetinadas TA01 e TA02.....	78
Tabela 5.14- Propriedades do produto tal qual das formulações TA01 e TA02.....	79
Tabela 5.15- Propriedades gerais das formulações TA01 e TA02.....	80
Tabela 5.16- Formulação das tintas acetinadas TA02, TA03, TA04 e TA05.	83
Tabela 5.17- Propriedades do produto tal qual das formulações TA03, TA04 e TA05.....	84
Tabela 5.18- Propriedades gerais das formulações TA03 e TA05.....	85
Tabela 5.19- Formulação da tinta acetinada TA06.....	88
Tabela 5.20- Propriedades do produto tal qual da formulação TA06.....	89
Tabela 5.21- Propriedades gerais da formulação TA06.....	90

Tabela 5.22- Características após envelhecimento artificial das tintas acetinadas TA01, TA03 e TA06.....	92
Tabela 5.23- Perfil de ensaios aplicado nas tintas de interior/exterior.....	95
Tabela 5.24- Formulação das tintas de interior/exterior TIE01, TIE02, TIE03, TIE04, TIE05, TIE06, TIE07 e TIE08.....	97
Tabela 5.25- Propriedades do produto tal qual das formulações TIE01, TIE02, TIE03, TIE04, TIE05, TIE06, TIE07 e TIE08.....	98
Tabela 5.26- Propriedades gerais das formulações TIE01, TIE02, TIE03, TIE04, TIE05, TIE06 e TIE08.....	101
Tabela 5.27- Características após envelhecimento artificial dos esmaltes TIE01, TIE02, TIE03 e TIE06.....	105
Tabela 5.28- Perfil de ensaios aplicado nas tintas interior.....	107
Tabela 5.29- Formulação das tintas de interior mate TM01 e TM02.....	108
Tabela 5.30- propriedades do produto tal qual das formulações TM01 e TM02.....	109
Tabela 5.31- Propriedades gerais das formulações TM01 e TM02.....	110
Tabela 5.32- Formulação das tintas de interior mate TM02, TM03, TM04, TM05, TM06, TM07 e TM08.....	113
Tabela 5.33- Propriedades do produto tal qual das formulações TM03, TM04 e TM05.....	114
Tabela 5.34- Propriedades gerais das formulações TM03, TM04, TM05, TM06, TM07 e TM08.....	116
Tabela 5.35- Características após envelhecimento artificial dos esmaltes TM01, TM02, TM05 e TM08.....	122
Tabela 6.1- Modificações efetuadas no ED01 para alcançar o ED04.....	123
Tabela 6.2- Modificações efetuadas na TA01 para alcançar a TA03.....	125
Tabela 6.3- Modificações efetuadas na TIE01 para alcançar a TIE03.....	126
Tabela 6.4- Modificações efetuadas na TM01 para alcançar a TM08.....	128

LISTA DE ACRÓNIMOS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ASE – *Alkali Swellable Emulsion*

CMC – Concentração Micelar Crítica

COV – Compostos Orgânicos Voláteis

CPV – Concentração de Pigmentos em Volume

CPVC – Concentração de Pigmentos em Volume Crítica

DIN – *Deutsches Institut für Normung e. V.*

ED – Esmalte Aquoso

HASE – *Hydrophobically modified Alkali Swellable Emulsion*

HEC – Hidroxi Etil Celulose

HEUR – *Hydrophobically Modifies Ethylene Oxide – Urethane Rheology Modifier*

ISO – *International Organization for Standardization*

Np - Número de Partículas de Monómero por Litro de Solução

QUV – Câmara de Ensaio Ultra-Violeta

REH – Resistência à Esfrega Húmida

RS – Resíduo Sólido

Tg – Temperatura de Transição Vítre

TA – Tinta Acetinada

TIE – Tinta de Interior/Exterior

TM – Tinta Interior Mate

TMFF – Temperatura Mínima de Formação de Filme

TMP – Tamanho Médio de Partícula

UV – Ultravioleta

η_D – Índice de Refração

CAPÍTULO 1 - ENQUADRAMENTO

Revestimentos e Mercado da Renovação

Os revestimentos são uma parte inerente da sociedade como a conhecemos nos dias de hoje. Desde o seu aparecimento no paleolítico superior, há mais de 20 000 anos, ligado à manifestação artística das crenças do homem, que as aplicações e a composição dos revestimentos têm sofrido diversas alterações, permitindo que estes evoluam em conjunto com a sociedade. Atualmente, os revestimentos são utilizados com dois objetivos, o primeiro é a sua capacidade para fornecer efeitos decorativos e estéticos aos materiais onde são aplicados, e o segundo é a proteção dos mesmos, permitindo um aumento da sua durabilidade e, como tal, economizar o consumo de recursos naturais que se encontram em crescente escassez no mundo.

Os mais recentes desenvolvimentos da indústria das tintas estão ligados ao crescimento dos movimentos ecologistas, visando as regulações governamentais relativas à poluição do ambiente. Devido à libertação/emissão de solventes orgânicos e à elevada geração de efluentes líquidos aquando da sua produção, os revestimentos são considerados produtos potencialmente agressivos para o meio ambiente, pelo que o setor é fortemente regulamentado.

Os compostos orgânicos voláteis, comumente denominados por COVs, são hidrocarbonetos com um ponto de ebulição inferior ou igual a 250°C, à pressão ambiente. Estes compostos são considerados poluentes atmosféricos e contribuem para o efeito de estufa, prejudicando o meio ambiente e a saúde do Homem. Os COVs emitidos pelos revestimentos provêm dos solventes que são utilizados como fase líquida durante a sua produção, solventes esses que são emitidos para a atmosfera durante a aplicação e secagem das tintas. Em 2004 foi publicada a Diretiva 2004/42, que limita a emissão de compostos orgânicos voláteis em 12 categorias de produtos de revestimentos decorativos. Assim, as necessidades do mercado levaram ao aparecimento de novas tecnologias de revestimentos, que incluem tintas em pó, tintas com elevado teor em sólidos e tintas curáveis por radiação UV, passando também pela substituição de esquemas de base solvente por sistemas aquosos e pelo investimento em sistemas de tratamentos de efluentes e outros resíduos.

O crescimento da economia global, assim como o crescimento da urbanização e dos gastos em construção têm contribuído para o desenvolvimento desta indústria, que pode ser dividida em três mercados principais: arquitetural/decorativo, industrial e de aplicação especial. De acordo com o *Global Coatings Market Overview* [1], do *Coatings World*, o crescimento acima do normal da atividade de construção levou o mercado dos revestimentos decorativos a comportar-se como um dos principais impulsores da taxa de crescimento global dos revestimentos. Esta corrente é confirmada pelo relatório *Paint and Coating Industry Overview* [2], do *IHS Markit*, que afirma que do total de revestimentos globalmente produzidos em 2016, cerca de 45% têm como função a decoração e proteção de novas construções, bem como a manutenção de estruturas existentes, outros 40% dos revestimentos são usados para decorar e proteger produtos industriais e os 15% remanescentes são utilizados para aplicações especiais como pinturas de tráfego, retoque de veículos, revestimentos de alto desempenho para instalações e equipamentos industriais, assim como para embarcações marinhas.

Segundo o *Coatings Global*, em 2017, o mercado global de revestimentos cresceu a uma taxa estimada de 4,2% em termos de volume relativamente a 2016, com a Europa a representar o segundo maior mercado, tendo em 2017 respondido por 19% do volume do mercado global de revestimentos, logo a seguir à Ásia que representou 52% do volume do mercado global. Prevê-se ainda que o crescimento em 2018 seja novamente sólido, embora não tão alto quanto em 2017.

Tal como o resto do mercado mundial, Portugal também está a seguir a tendência de aumento do consumo dos revestimentos decorativos/ arquiteturais. Devido à crescente explosão de popularidade a nível mundial como um centro dinâmico de arte, cultura e gastronomia, o nosso país tem atraído o olhar de um elevado número de turistas, o que proporcionou o aumento do número de dormidas em estabelecimentos turísticos e inerentemente o crescimento do mercado das renovações das habitações com o mesmo fim.

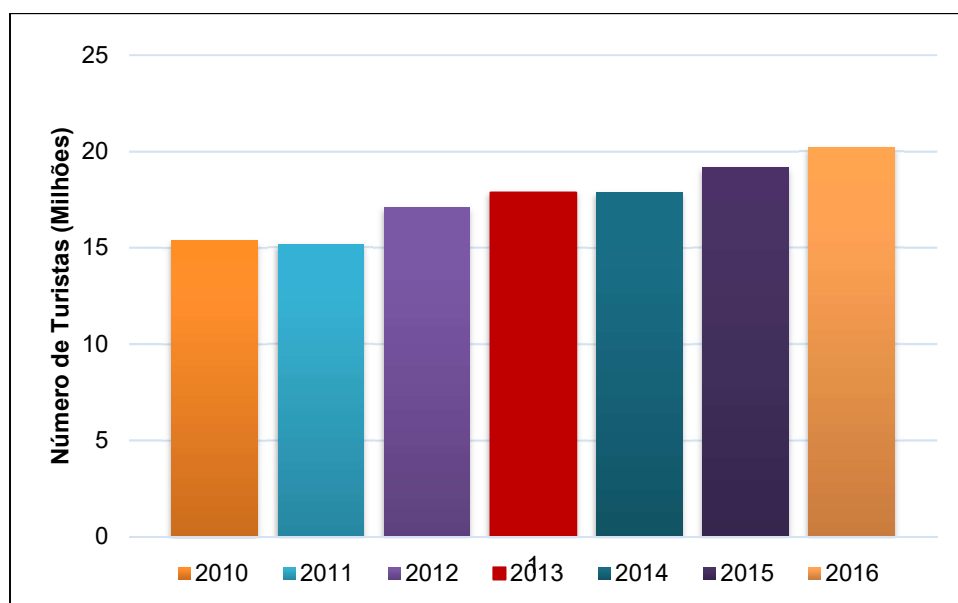


Figura 1.1-Número anual de turistas em Portugal de 2010 a 2016 (INE).

O relatório *Estatísticas da Construção e Habitação 2016*, do Instituto Nacional de Estatística (INE), confirma esta premissa, demonstrando que o setor da construção em Portugal apresentou fortes sinais de crescimento, após os anos de crise. Em 2016 o número de edifícios licenciados em Portugal cresceu 10,9% face ao ano anterior, com a construção nova a continuar a ser predominante, representando 64,3% do total de edifícios licenciados. As obras para reabilitação de edifícios contribuíram com um peso de 27,6% e as obras de demolição representaram 8,1% das obras licenciadas em 2016. Já em 2017 os edifícios licenciados para construções novas aumentaram 35,3% e o licenciamento para reabilitação teve um crescimento de 17,3%.

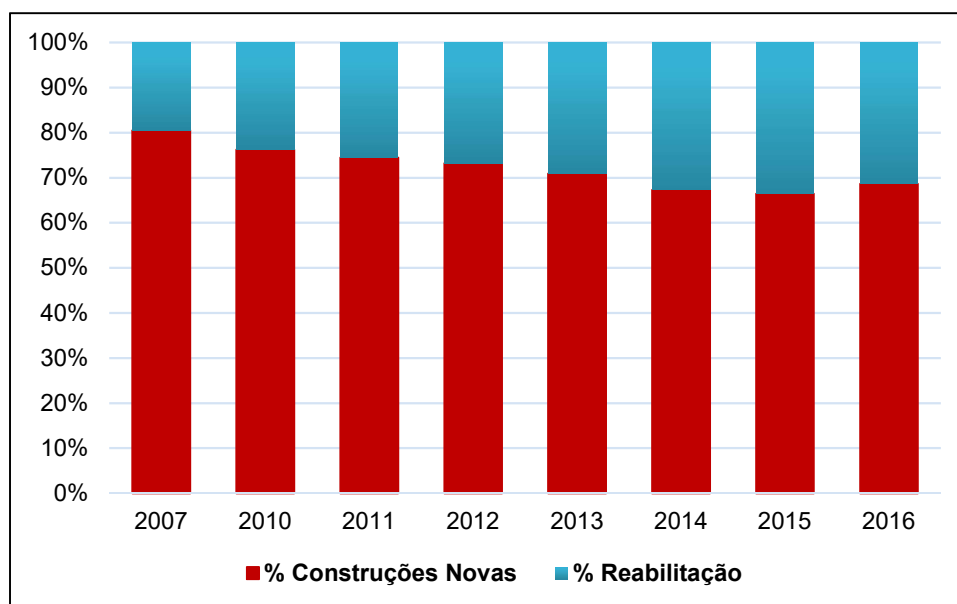


Figura 1.2- Evolução do Setor da Construção em Portugal (INE).

O aumento da remodelação é justificado pela existência de inúmeras plataformas online que permitem o aluguer de casas a turistas por preços bastantes apelativos, o que levou a população a remodelar casas antigas. Só em 2016, a plataforma online para intermediação de alojamento *Airbnb* entregou à Câmara Municipal de Lisboa 2,8 milhões de euros em taxas turísticas, tendo registado 718 mil hóspedes, que geraram uma faturação de 72 milhões de euros para os proprietários de imóveis.

Em suma, é de elevada importância para o mercado o desenvolvimento de tintas com base ecológica, ou seja, que cumpram as diretivas ambientais, com uso na área arquitetónica/ decorativa, que satisfaçam o crescente aumento da remodelação de habitações em Portugal.

Objetivos

É objetivo geral deste trabalho o desenvolvimento e a otimização de formulações orientativas para tintas de base aquosa com um ligante *core-shell* acrílico puro produzido pelo Laboratório de Investigação da Resiquímica – Resinas Químicas, S.A.. Pretende-se a otimização de 4 tipos de revestimentos para aplicação decorativa: esmalte aquoso, tinta acetinada, tinta de interior/exterior e tinta interior mate.

Desta forma, são objetivos específicos deste trabalho:

- Otimização dos quatro grupos revestimentos a partir das formulações originais;
- Caracterização dos revestimentos otimizados;

A presente dissertação tem uma elevada relevância para a Resiquímica – Resinas Químicas, S.A., que pretende produzir o ligante acrílico puro em estudo numa escala industrial e introduzi-lo no mercado, pelo que é importante realizar um estudo que demonstre a potenciais clientes o grande leque de aplicações deste ligante.

A Empresa

A Resiquímica foi fundada em 1957, com o nome Resintela – Resinas Sintéticas, Lda., com um foco na produção de resinas duras e foi a pioneira na produção de polímeros sintéticos baseados em colofónia em Portugal. O Grupo Socer, Sociedade Central de Resinas, participava em 25% do seu capital e foi o grande impulsionador da empresa, com o objetivo de promover um maior valor acrescentado ao produto base da sua atividade de extração, a colofónia.

A sua atual designação – Resiquímica – Resinas Químicas, S.A. – foi adotada em 1961 e em 1963 realizou um contrato de licenciamento com a Chemische Werke Albert, que lhe permitiu a introdução de resinas alquídicas e resinas de poliéster na sua gama de produção. O ano de 1966 ficou marcado pelo início da produção de emulsões aquosas na empresa, e em 2002, contrariando a tendência da concentração de negócios, a Resiquímica torna-se uma participada a 100% do seu sócio fundador Socer.

Em 2009, a empresa entrou numa nova etapa que ficou assinalada por um investimento significativo, quer do ponto de vista estratégico, quer do ponto de vista operacional, e foi realizada uma transação com o terceiro maior fabricante de tintas da Europa, o grupo francês Materis Paints, que permitiu a obtenção de um novo leque de clientes e de informações técnicas.

Até aos dias de hoje, a Resiquímica tem apostado na evolução e crescimento da empresa, apresentando como missão o desenvolvimento, a produção e a comercialização de emulsões aquosas (Polidisp®), resinas alquídicas (Polikyd®), resinas acrílicas de base solvente (Rescryl®) e resinas de poliéster insaturado (Resipur®) para diversos setores do mercado.

A Resiquímica dispõe de três laboratórios para as suas áreas de atuação: Controlo de Qualidade (LCQ), Assistência Técnica e Aplicação (LAT) e Investigação e Desenvolvimento (LID). O desenvolvimento do trabalho prático apresentado foi realizado inteiramente no laboratório de Assistência Técnica e Aplicação.

Segmentação da Dissertação

Esta dissertação foi organizada de forma a facilitar o seu melhor entendimento, e para tal encontra-se dividida em 6 capítulos, com início numa introdução teórica dos conceitos, seguida pela descrição da metodologia e dos métodos aplicados para a caracterização dos diversos revestimentos, apresentação dos resultados obtidos e finalizando com uma breve discussão dos resultados.

O segundo capítulo compreende uma introdução teórica onde é possível encontrar noções básicas sobre as dispersões aquosas de polímeros. Encontra-se especificada a polimerização em emulsão e o seu mecanismo cinético, os principais componentes necessários para o processo, assim como algumas vantagens que esta apresenta relativamente a outros tipos de polimerizações, finalizando com referências aos polímeros *core-shell* e às dispersões aquosas acrílicas.

O terceiro capítulo compreende uma introdução teórica acerca das noções básicas relativas aos revestimentos aquosos decorativos, com especificações no que diz respeito à sua definição assim como os

principais constituintes dos revestimentos, seguido de uma descrição dos diferentes grupos de revestimentos de acordo com o seu CPV.

O quarto capítulo abrange a metodologia empregue na otimização das formulações e um resumo dos métodos de ensaio aplicados para a caracterização das formulações. Na primeira parte deste capítulo é possível encontrar o planeamento empregue na otimização dos novos revestimentos, assim como a determinação dos parâmetros a otimizar em cada grupo e a descrição do processo de produção dos revestimentos. Na segunda parte, estão descritos os diversos métodos que são aplicados aos revestimentos a fim de testar se as alterações efetuadas nas formulações apresentam os efeitos esperados. Os métodos de ensaio estão divididos em dois grandes grupos: os métodos para o produto tal e qual e os métodos para o produto aplicado.

No quinto capítulo são apresentados os resultados obtidos e a discussão dos mesmos. O capítulo encontra-se dividido em quatro subcapítulos, cada um correspondente a um tipo de revestimento, que se encontram organizados por ordem crescente de CPV: esmaltes aquosos, tintas acetinadas, tintas de interior/exterior e tintas interior mate.

O sexto capítulo é composto pelas principais conclusões retiradas deste estudo e por possíveis projetos que possam vir a ser desenvolvidos.

CAPÍTULO 2 - DISPERSÕES AQUOSAS DE POLÍMERO

A possibilidade de produzir polímeros com propriedades únicas e as preocupações ambientais, juntamente com a regulamentação para substituir sistemas baseados em solventes por produtos à base de água, são apenas alguns dos fatores que têm contribuído para o desenvolvimento da indústria da polimerização em emulsão e a consequente produção de dispersões aquosas.

O mercado dos polímeros de emulsão à base de água representa um importante segmento da indústria química, com as maiores classes de dispersões comercializadas a serem constituídas por: acrílicos e estireno-acrílicos, homopolímeros e copolímeros de acetato de vinilo, poliuretano e estireno-butadieno carboxilado [3]. Com base na indústria de uso final, o mercado global de emulsão de polímeros é segmentado em: tintas e revestimentos, adesivos, ligantes, aditivos para papel, materiais de construção, modificadores de impacto para matrizes plásticas, testes de diagnóstico e sistemas de administração de medicamentos [4].

A presente dissertação tem por base um ligante que é obtido a partir da polimerização em emulsão de acrilatos, pelo que neste capítulo vai existir um maior foco neste tipo de processo, nas suas características e principais vantagens.

2.1. História dos Polímeros

Ao longo das últimas décadas têm ocorrido evoluções significativas na produção dos polímeros, nomeadamente progressos na produção de polímeros sintéticos, que representam um enorme marco para a humanidade e para a fase de desenvolvimento tecnológico em que nos encontramos atualmente.

Os polímeros sintéticos são constituídos por longas cadeias de átomos organizados em padrões que podem ser manipulados de forma a obter as propriedades necessárias para a aplicação final requerida. Assim, podem apresentar um vasto leque de usos e funcionalidades, permitindo a substituição dos recursos naturais, relativamente aos quais o Homem demonstra cada vez uma maior preocupação em poupar, e libertando as pessoas de restrições económicas impostas pela escassez dos mesmos.

O termo polímero foi criado em 1832 pelo químico sueco J.J. Berzelius, com o objetivo de diferenciar moléculas orgânicas constituídas pelos mesmos elementos químicos, mas com propriedades químicas diferentes. No entanto, o termo só veio a ser utilizado, como é conhecido nos dias de hoje, anos mais tarde quando Herman Staudinger se dedicou ao estudo das macromoléculas [5].

A indústria dos polímeros só teve o seu início em 1839, quando Charles Goodyear desenvolveu o processo de vulcanização da borracha natural, aumentando consideravelmente o seu consumo para a fabricação de pneus e de câmaras-de-ar. O processo de plastificação do nitrato de celulose, desenvolvido pelos irmãos Hyatt em 1870, permitiu a produção de um composto utilizado para a produção de bolas de bilhar, bonecas, escovas de dentes e muitos outros, contribuindo também para o desenvolvimento da indústria [5].

Em 1907, Lord Beakeland desenvolveu o processo de produção de resina fenólica ou Bakelite (nome comercial), o primeiro polímero essencialmente sintético registado. No entanto, a estrutura macromolecular dos polímeros só foi realmente estudada em 1920, pelo professor de química orgânica, Hermann Staudinger, que se dedicou a este estudo com o objetivo de melhorar a sua compreensão dos compostos orgânicos. Em 1922, Staudinger previu que as moléculas poliméricas se podiam cristalizar, mesmo com elevados pesos moleculares, deixando a síntese dos polímeros de ser apenas um fenómeno natural. No entanto, o seu trabalho só foi devidamente reconhecido após anos de controvérsia, acabando por ganhar o Prémio Nobel da Química em 1953 [5].

Esta descoberta abriu as portas a novas descobertas na área, assim como ao desenvolvimento de novos processos de produção e técnicas de caracterização para novos polímeros.

2.2. Polimerização em Emulsão

O primeiro mecanismo de polimerização em emulsão foi proposto por Harkins [6], estudado do ponto de vista quantitativo por Smith e Ewart [7] e modificado por Gardon [8], que concordaram que a polimerização em emulsão pode ser resumida a um processo complexo constituído por dois mecanismos simultâneos, a polimerização do monómero em polímero e a emulsificação do mesmo.

A polimerização em emulsão ocorre num sistema heterogéneo composto por um ou mais monómeros relativamente hidrofóbicos, dispersos numa fase aquosa contínua e estabilizados por tensoativos, na presença de um iniciador solúvel em água e de diversos aditivos [9]. O seu mecanismo pode ser resumido em três intervalos distinguíveis pelo número de partículas de monómero por litro de solução (N_p) e pela existência de uma fase separada de monómeros:

- I. Formação de Partículas;
- II. Crescimento das Partículas;
- III. Esgotamento.

O primeiro intervalo começa aquando da adição do monómero à fase contínua. Como este é ligeiramente hidrofóbico, ou seja, não é completamente insolúvel no meio aquoso, uma pequena fração dissolve-se na fase contínua enquanto que a maior porção de monómero é dispersa em gotículas com diâmetros que podem ir de 1-100 μm , e que são estabilizadas pelas moléculas de tensoativos (repulsão electrostática, caso o tensoativo seja iónico, ou estérica, caso seja não-iónico) presentes no meio [3, 10]. Quando a concentração deste excede a concentração micelar crítica (CMC), o excesso de moléculas de tensoativo forma agregados coloidais – **micelas** - constituídos por 50-150 moléculas com dimensões que variam de 2-10 nm [10, 11]. As moléculas de tensoativos dispõem-se nas micelas com a sua porção de hidrocarbonetos (hidrofóbica) apontada para o interior e com a porção iónica (hidrofílica) orientada para a fase aquosa.

A adição do iniciador e o posterior fornecimento de energia ao sistema resultam na decomposição das moléculas de iniciador e na conseqüente formação de um eletrão reativo desemparelhado na fase

aquosa, denominado radical. O radical tem como função quebrar a ligação dupla existente entre os dois átomos de carbono da molécula monomérica insaturada, criando uma reação de adição em cadeia. Devido à sua solubilidade em água, os radicais são formados na fase aquosa, onde vão atuar na pequena fração de monómero dissolvida em água, formando **radicais oligoméricos** [4, 9, 11].

Os radicais oligoméricos vão crescer lentamente, devido à pouca quantidade de monómero dissolvido em água, e, quando é atingido um comprimento crítico da cadeia, tornam-se suficientemente hidrofóbicos para entrar na fase orgânica da emulsão. Devido à elevada quantidade de micelas e à sua maior área superficial total, comparativamente às gotículas de monómero, os radicais migram, quase na totalidade, para as micelas onde vai ocorrer a reação de polimerização – nucleação heterogénea [12]. Após a entrada do radical, as micelas passam a denominar-se **partículas de polímero** e vão crescendo com a continuação da polimerização por adição do monómero vindo da fase aquosa. Também é possível que a formação de partículas de polímero ocorra através de nucleação homogénea, caso os radicais oligoméricos cresçam na fase aquosa até ao ponto em que deixam de ser solúveis em água e precipitam, esse precipitado vai ser estabilizado por emulsionantes e o monómero vai difundir-se para dentro das novas partículas, permitindo o rápido crescimento da cadeia [3].

O primeiro intervalo termina com o aumento do tamanho das partículas e conseqüente diminuição do tamanho das gotículas de monómero, e com a diminuição constante do número de micelas até que ao seu total desaparecimento, por transformação em partículas de polímero [3].

No segundo intervalo já não existem micelas e o número de partículas mantém-se constante, com as gotículas de monómero dispersas na fase aquosa a servir de reservatórios que asseguram que a concentração de monómero dentro de uma partícula se mantenha constante [13, 14]. Na presença de tais reservatórios, a concentração de monómero nas partículas de polímero atinge o seu valor máximo, valor que se mantém constante ao longo deste intervalo [3].

O terceiro intervalo tem início após a exaustão das gotículas de monómero, sendo neste que ocorre a polimerização do restante monómero [13, 14]. No final da polimerização é obtida uma dispersão coloidal de partículas de polímero insolúveis em meio aquoso, denominada **latex** e composta por cerca de 40 a 60% de partículas esféricas de polímero sólido e com uma concentração de aproximadamente 10^{15} partículas por mL de latex [15].

Em suma, no intervalo I ocorre a nucleação, um aumento do número de partículas e existe presença de micelas, no intervalo II a concentração de monómero nas partículas não varia com o decorrer da polimerização, pelo que é atingida uma taxa de polimerização constante neste intervalo. A polimerização prossegue e o monómero é consumido do intervalo II para o III. No intervalo III, o monómero restante é transformado em polímero pelo que a sua concentração continua a diminuir, assim como a taxa de polimerização, até o final da reação.

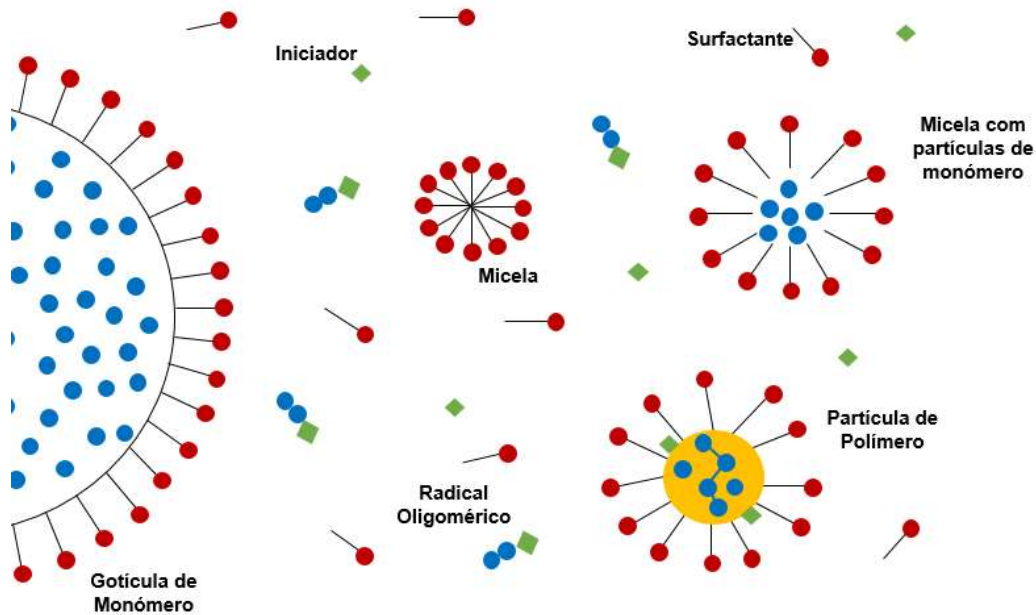
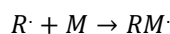


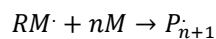
Figura 2.1- Polimerização em emulsão [15].

2.3. Mecanismo e Cinética da Polimerização em Emulsão

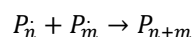
A polimerização em emulsão segue um mecanismo de polimerização por radicais livres através de uma série de passos denominados: iniciação, propagação e terminação. O mecanismo começa com a iniciação na qual ocorre a decomposição do iniciador e a formação de dois radicais livres que vão transmitir a sua atividade às moléculas de monómero insaturado, convertendo-as em radicais em crescimento, e pode ser representada a partir das seguintes equações:



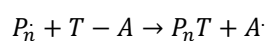
Segue-se a propagação, na qual o radical em crescimento reage com uma molécula monómero, quebrando a sua ligação dupla, e forma um centro ativo que vai reagir com outras moléculas de monómero adicionando-os à cadeia de polímero em crescimento, tal como representado na seguinte equação:



O mecanismo é finalizado com a terminação, na qual o radical é desativado através da reação com outro radical:



Também é possível terminar a polimerização através da adição de um agente de transferência de cadeia, que atua através da remoção de um átomo de algumas substâncias presentes na mistura de reação para originar um novo radical que pode ou não iniciar outra cadeia [15]:



Como foi anteriormente referido, os radicais oligoméricos são formados na fase contínua do sistema e, dependendo das condições desse mesmo sistema, podem seguir diferentes vias, como entrar nas partículas de polímero, entrar nas micelas (nucleação heterogénea), propagar-se na fase aquosa até se tornarem insolúveis e precipitarem formando novas partículas poliméricas (nucleação homogénea) ou terminar com outros radicais na fase aquosa [11].

A compartimentalização dos radicais, isto é a distribuição dos radicais pelas partículas, tem profundas implicações tanto na taxa de polimerização quanto na microestrutura do polímero e é a característica cinética mais distintiva da polimerização em emulsão. Devido ao pequeno tamanho das partículas presentes no meio, existe em média menos de um radical por partícula inchada de monómero [11]. Da compartimentação advêm diversas características que tornam este sistema singular relativamente a outros tipos de polimerizações. A taxa de polimerização aumenta com o aumento do número de partículas, e conseqüente diminuição da concentração de radicais, e assim é possível a obtenção de maiores pesos moleculares devido ao maior tempo de vida dos radicais. Através do aumento do número de partículas é possível aumentar simultaneamente a taxa de polimerização e o peso molecular [11].

2.4. Principais Componentes da Polimerização em Emulsão

A escolha dos componentes do sistema é crucial não apenas para as propriedades do produto final, mas também para o processo de polimerização. Como foi previamente referido, os principais componentes necessários para a polimerização em emulsão são os monómeros, o meio de dispersão, o tensoativo, os iniciadores e outros aditivos que possam ser necessários.

2.4.1. Meio de Dispersão

O meio reacional utilizado na polimerização em emulsão é a água que para além de atuar como meio de transferência do monómero para as partículas, é também o local onde ocorre a decomposição do iniciador, a formação de radicais e a aglomeração do surfactante em micelas [15].

A água é um componente inerte, barato e ecológico que proporciona uma excelente transferência de calor. A sua capacidade para conduzir o calor permite obter taxas de polimerização mais rápidas, ao mesmo tempo que mantém a viscosidade da reação baixa [16].

A qualidade da água tem uma elevada importância, pois a presença de iões estranhos ou de uma concentração descontrolada de iões pode interferir no processo de iniciação e ter um efeito inibidor na polimerização, ou pode interferir na ação do tensoativo e conduzir à floculação da emulsão. Como tal, recorre-se ao uso de água desmineralizada [10].

2.4.2. Monómero

Monómeros (do grego *monó*, único, e *méro*, parte) são moléculas orgânicas insaturadas de baixo peso molecular que reagem entre si para formar macromoléculas denominadas polímeros. A polimerização em emulsão requer monómeros polimerizáveis por radicais livres com uma solubilidade limitada em água. Juntamente com o meio de dispersão, estes são os constituintes presentes em maior quantidade no reator perfazendo até 95% da composição da emulsão [15].

Como os monómeros apresentam uma estrutura e propriedades químicas e físicas diferentes, é importante considerar quais as propriedades finais pretendidas para o polímero de forma a conseguir uma boa conjugação de monómeros. A característica que mais se deve ter em conta na escolha dos monómeros é a temperatura de transição vítrea (Tg), ou seja, a temperatura a que o polímero transita de um estado de elevada viscosidade para um estado relativamente rígido. Esta é uma propriedade importante para a dureza e a durabilidade mecânica de um polímero, permitindo a sua divisão em dois grupos funcionais: monómeros macios e monómeros duros.

Para além dos monómeros que constituem grande parte da emulsão, também podem ser utilizadas pequenas quantidades de monómeros com funções específicas. Aqui salientam-se os monómeros estabilizadores - que estabilizam o polímero através da criação de uma esfera hidrofílica à volta da partícula ou servindo como colóides protetores internos, e têm um papel importante na preparação, formulação e armazenamento das dispersões-, e os monómeros reticulantes – que são responsáveis pela otimização de certas propriedades de aplicação da dispersão, como a dureza pendular, a resistência ao empilhamento e o alongamento/elasticidade [17].

2.4.3. Tensioativos

Os tensioativos são utilizados na polimerização em emulsão com o objetivo de estabilizar as partículas de emulsão, através da sua adsorção ou incorporação química na superfície da partícula, impedindo que estas coagulem. Estes componentes podem ser divididos em dois grandes grupos, os emulsionantes, também conhecidos como agentes tensioativos, e os colóides protetores [11].

Os **emulsionantes** são compostos anfipáticos de baixo peso molecular, constituídos por uma cabeça hidrofílica (grupo polar) e uma cauda hidrofóbica (grupo não polar), combinação leva que as moléculas se organizem em micelas. Estes compostos têm uma elevada importância para a polimerização e qualquer alteração na sua concentração pode afetar diversos parâmetros do sistema, pois para além de realizarem a dispersão e estabilização da fase monomérica, permitem controlar a velocidade da polimerização, o diâmetro das partículas e obter uma boa estabilização das partículas de polímero em crescimento [17, 18].

Os emulsionantes são classificados de acordo com o seu grupo hidrofílico como aniônicos, em que a parte hidrofílica é um anião, catiónicos, em que a parte hidrofílica é um catião, anfotéricos, em que a parte hidrofílica depende do pH, e não iónicos, em que a parte hidrofílica é um componente não iónico [17]. Os tensioativos comumente utilizados na polimerização em emulsão são os aniônicos, que podem ser empregues a qualquer temperatura e são bastante eficazes em manter a estabilidade mecânica das

dispersões. Os não-iônicos são sensíveis a temperaturas elevadas, podendo originar formação de coágulos a cerca de 60°C, no entanto, ao serem corretamente empregues têm a capacidade de aumentar a estabilidade química das dispersões. Estes são, na maioria das vezes, utilizados em conjunto com os emulsionantes aniônicos para melhorar a estabilidade de congelamento-descongelamento e de cisalhamento do polímero ou para auxiliar no controlo do tamanho de partícula e distribuição de tamanho. Os anfotéricos podem apresentar propriedades aniônicas ou catiónicas, dependendo do pH do meio, e os catiónicos tendem a reagir com persulfatos e são os menos utilizados, visto serem mais dispendiosos do que os aniônicos [10].

Os **colóides protetores** são compostos poliméricos de elevado peso molecular, solúveis em água, que podem ser utilizados sozinhos ou em combinação com emulsionantes. São adicionados em pequenas quantidades à mistura e não formam micelas, pelo que atuam através da sua incorporação parcial nas partículas de polímero. O seu uso permite o ajuste de diversas propriedades da dispersão, como a absorção de água, a viscosidade e a distribuição de tamanho das partículas [17].

2.4.4. Iniciadores

Os iniciadores são compostos preferencialmente solúveis em água, cuja função é gerar radicais livres para posterior quebra da ligação dupla entre os dois átomos de carbono da molécula monomérica e, conseqüentemente, iniciar a propagação das moléculas de polímero. A quantidade de iniciador empregue no sistema não deve ser demasiado elevada para não prejudicar a estabilidade da dispersão, por degradação do colóide protetor e resultante diminuição da viscosidade.

A formação dos radicais livres pode ocorrer de duas formas, por cisão homolítica de uma ligação simples, através do fornecimento de calor ao sistema, ou através da transferência de um eletrão, para um ião ou uma molécula, denominada uma iniciação redox [17]. Os compostos usualmente utilizados como iniciadores são o persulfato de potássio, de sódio e de amónia, que se decompõem termicamente na fase aquosa para originar dois radicais sulfato que podem iniciar a polimerização [15, 18]. O peróxido de hidrogénio também é usado como iniciador, decompõe-se a 80°C, no entanto, pequenas impurezas, como vestígios de sais metálicos e alcalinos, catalisam fortemente a decomposição. Quando a polimerização, ocorre a temperaturas relativamente baixas devem ser empregues os chamados iniciadores redox, como os peróxidos (compostos de enxofre com elevado estado de oxidação), que produzem radicais livres através de uma reação de oxidação-redução [15, 18].

2.4.5. Outros

Existe uma enorme diversidade de componentes, com um vasto leque de funções, que podem ser adicionados ao sistema da polimerização em emulsão. Os mais comuns são os reguladores de pH, os agentes de transferência de cadeia, os agentes anti-espuma e os conservantes.

Os reguladores de pH, também conhecidos como tampões de pH, são utilizados para estabilizar a emulsão aquando de alterações de pH. O tampão de pH mais utilizado é o acetato de sódio, no entanto a

escolha do regulador mais adequado tem por base a zona de pH para a qual se quer ajustar a emulsão, no caso de se ajustar o pH para a zona ácida utiliza-se o ácido fórmico, por outro lado, se se quiser ajustar o pH para a zona básica utiliza-se a amônia ou a soda cáustica. Para que não ocorra a coagulação da dispersão devido à presença de sais, a adição de reguladores de pH deve ser moderada.

Os agentes de transferência de cadeia impedem a formação de cadeias com um comprimento superior aos padrões requeridos para o processo, isto é, regulam o crescimento da cadeia e o peso molecular do polímero obtido.

Os agentes anti-espuma são utilizados devido ao potencial que os emulsionantes possuem para a formação de espumas altamente prejudiciais para a reação, dificultando o seu controlo e podendo levar à formação de grumos, e também para a aplicação, pois os filmes podem apresentar pontos de fragilidade devido ao ar presente.

Os conservantes são utilizados no âmbito de prevenir a decomposição do polímero, devido à ação de fungos, algas ou bactérias junto da matéria orgânica presente na emulsão. A escolha do conservante está relacionada com a tendência que a dispersão tem para se decompor, assim como com o seu pH.

2.5. Vantagens da Polimerização em Emulsão

A grande variedade de aplicações e a difusão de seu uso na indústria química são apenas algumas das consequências do grande leque de vantagens técnicas que a polimerização em emulsão oferece sobre outros métodos de polimerização.

O meio de dispersão utilizado na reação, por si só, contribui com um elevado número de vantagens. A água é um composto inodoro, atóxico, não inflamável, e acima de tudo economicamente acessível, o que apresenta uma elevada importância visto este tratar-se do componente em maior quantidade no reator [9, 15]. O uso de uma fase contínua aquosa em vez de solventes orgânicos, que contribuem para o aumento dos COV's, torna o processo mais ecológico, facilita o controlo da segurança dos trabalhadores, tanto devido à diminuição da sua exposição a solventes perigosos como na diminuição do risco de manuseamentos dos mesmos.

Este tipo de polimerização oferece a possibilidade da produção de uma emulsão com alto teor em sólidos e baixa viscosidade, assim como um melhor controlo da temperatura através de uma transferência de calor mais rápida durante a polimerização [15, 19].

A compartimentalização radicalar permite a obtenção simultânea de elevadas taxas de polimerização e de polímeros com elevados pesos moleculares [4]. Pode ainda afirmar-se, na maioria dos casos, que na polimerização em emulsão, o peso molecular, a viscosidade e a velocidade de reação são fatores independentes entre si [20].

Outra característica muito importante e vantajosa neste tipo de polimerização é a possibilidade de alimentação de componentes ao reator em diversas fases da polimerização, permitindo a obtenção de copolímeros com uma grande diversidade de propriedades físicas que, caso contrário, não seriam possíveis de combinar [15].

2.6. Polímeros *Core-shell*

Os polímeros *core-shell*, provenientes de dispersões aquosas poliméricas com morfologia heterogênea, são partículas de emulsão constituídas por duas fases distintas: o núcleo (*core*) e o invólucro (*shell*) [21]. Este tipo de polímeros, de estrutura esférica, apresentam um núcleo constituído por polímeros macios, que pode ser sólido, líquido, gasoso ou de hidrogel, e um invólucro geralmente sólido, constituído por polímeros duros [22].

Tendo em conta a constituição destas partículas de emulsão, é importante de salientar a diferença entre o que define um polímero macio e um polímero duro. A diferença entre estes dois tipos de polímeros reside na temperatura de transição vítrea (T_g) dos homopolímeros correspondentes, isto é, na sua temperatura de transição do estado vítreo para o estado elástico [23]. Enquanto que os polímeros macios apresentam uma T_g inferior, os polímeros duros apresentam uma T_g superior, e com o objetivo de se obter uma dureza intermédia e propriedades equilibradas, misturam-se estes dois tipos de monómeros.

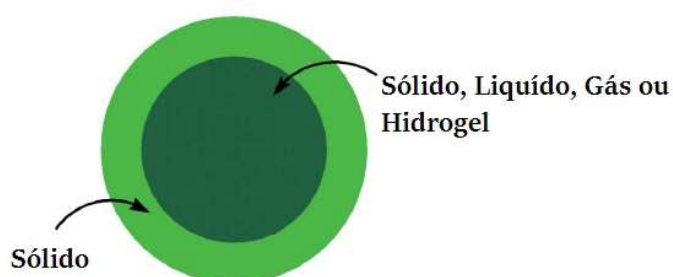


Figura 2.2- Estrutura de um polímero *core-shell* [22].

Através da tradução das propriedades do núcleo para o invólucro, é conferida uma combinação de propriedades superiores que tem atraído as atenções da indústria e que seriam impossíveis de alcançar através da utilização dos monómeros isolados [22]. Como as propriedades físicas do filme de polímero de emulsão são critérios muito importantes para determinar as suas aplicações práticas e estão estreitamente dependentes da estrutura, do peso molecular e da morfologia das partículas de emulsão, o “design de partículas” permitiu alcançar diversas aplicações importantes em revestimentos de superfície, adesivos, modificadores de impacto, plásticos e campos de biomedicina [24, 25].

Existem diversas maneiras de produzir este tipo de polímeros, no entanto o método mais comumente utilizado é a polimerização em emulsão em duas fases. No primeiro passo de polimerização é formado o núcleo com sistemas homopoliméricos ou copoliméricos, enquanto que no segundo passo é formado o invólucro, também com sistemas homopoliméricos ou copoliméricos, mas geralmente diferentes dos que formam o núcleo [26].

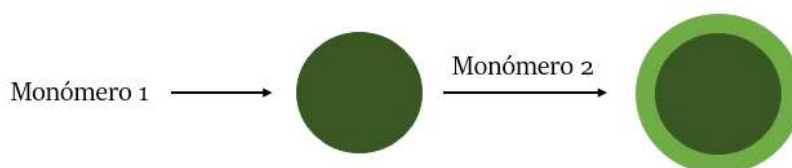


Figura 2.3- Método de preparação de polímeros *core-shell* por polimerização em duas etapas [22].

CAPÍTULO 3 - REVESTIMENTOS AQUOSOS

3.1. Revestimentos

Os revestimentos são empregues com o objetivo de proteger o substrato contra ações destrutivas de agentes exteriores e, também, de lhe fornecer uma estética apelativa. A proporção em que estas duas funções influenciam a formulação do revestimento está inerentemente dependente da finalidade do mesmo. Assim, na formulação de um revestimento é essencial que o produto final apresente as propriedades que lhe permitem cumprir os objetivos para o qual foi concebido. As propriedades gerais mais importantes que se atribuem aos revestimentos são:

- **Poder de cobertura**, isto é, a capacidade que o revestimento apresenta para cobrir o substrato de forma obliterar a cor, fissuras ou defeitos;
- **Aderência às superfícies**, independentemente do tipo de revestimento ou aplicação em uso;
- **Impermeabilização**, que consiste na capacidade que o filme de revestimento, após a secagem, apresenta para criar uma barreira eficaz à penetração de água e humidade;
- **Elasticidade**, ou capacidade que o filme depois de seco deve ter para conseguir acompanhar dilatações e contrações do substrato, mantendo a sua dureza e resistência;
- **Durabilidade**, que representa a capacidade do filme para manter a sua cor e características durante o maior período de tempo possível.

Desta forma, uma tinta pode ser definida como uma composição pigmentada líquida, pastosa ou sólida que, quando aplicada em camada fina sobre uma superfície apropriada, no estado em que é fornecida ou após diluição ou dispersão em produtos voláteis, ou fusão, é convertível, ao fim de certo tempo, numa película sólida, contínua, corada e opaca [27].

Os revestimentos podem ser divididos em dois grandes grupos, revestimentos de base solvente e revestimentos de base aquosa. Nesta dissertação vão ser abordados os revestimentos aquosos, que podem ser descritos como qualquer tipo de revestimento que utilize água como solvente. Este tipo de revestimento está a ganhar cada vez mais importância no mercado, representando a maior categoria de revestimentos usada globalmente, não só devido ao imenso leque de aplicações que apresenta, que vai desde a pintura automóvel até às tintas de impressão, como também devido ao facto de ser bastante mais ecológico que os revestimentos à base de solventes orgânicos.

Os revestimentos com base aquosa detêm diversas vantagens, relativamente a revestimentos de base solvente, como o facto de cumprirem os regulamentos norte-americanos e europeus que regem as emissões de COV, assim como apresentarem uma menor toxicidade, visto o solvente utilizado ser isento de odor e ser atóxico, e ainda de apresentarem uma maior facilidade na limpeza dos equipamentos e materiais de aplicação dos revestimentos, eliminado o uso de acetona ou diluente.

3.2. Principais Constituintes

Os revestimentos são essencialmente constituídos por: um **veículo volátil**, que representa os constituintes líquidos, um **veículo fixo**, que representa os constituintes formadores de película, por **cargas** e **pigmentos**, também denominados como constituintes pigmentários, e por outros **aditivos**.

A compreensão da composição e da influência de cada um dos constituintes dos revestimentos na sua aplicação e propriedades finais é muito importante para entender o seu comportamento, assim como para avaliar possíveis alterações que possam ser aplicadas. No seguimento deste capítulo vão ser abordados todos os constituintes aqui referidos de forma detalhada para uma melhor compreensão das propriedades dos revestimentos.



Figura 3.1- Principais constituintes de uma tinta.

3.2.1. Ligante

O ligante, também denominado veículo fixo, pode ser definido como um conjunto de componentes dos revestimentos ou produtos similares que permitem a formação de uma película sólida [27]. Por outras palavras, o ligante é um material resinoso que envolve as partículas de pigmentos e cargas, unindo-as, sendo também o responsável pela adesão do revestimento ao substrato após a sua secagem [28].

A escolha do ligante é fundamental, visto afetar praticamente todas as propriedades do revestimento, desde a durabilidade, à resistência mecânica e à resistência à esfrega húmida, passando pelo brilho, fissuração entre muitas outras propriedades.

Na presente dissertação, o ligante utilizado é uma emulsão acrílica pura, com polímeros *core-shell*. As resinas acrílicas são constituídas por polímeros e copolímeros com monómeros de ésteres de acrilato e metacrilato, e por vezes, outros monómeros de vinil, como o estireno, que são utilizados com o objetivo de reduzir o seu preço [29].

O mercado das resinas acrílicas está em constante expansão e o seu crescimento tem ocorrido em função das emulsões acrílicas. As principais áreas de aplicação destas resinas concentram-se nas tintas decorativas, industriais e de marcação, no entanto, é devido ao seu extenso uso nas tintas decorativas que as resinas acrílicas lideram o mercado dos revestimentos.

As principais propriedades de um filme formado a partir de uma resina acrílica, que as tornam extremamente aptas para aplicações exigentes, são [23, 30]:

- Durabilidade no exterior;

- Estabilidade aos raios UV;
- Ausência de cor;
- Resistência a temperaturas elevadas;
- Excelente dureza;
- Resistência à hidrólise;
- Flexibilidade e resistência à fragilização;
- Excelente retenção de brilho;
- Adaptação às necessidades da aplicação final através da escolha ou combinação de diversos tipos e proporções de monómeros.

De acordo com a **temperatura de transição vítrea** (T_g), que corresponde à temperatura abaixo da qual um polímero amorfo se torna duro e frágil e acima da qual é macio, os monómeros acrílicos, podem ser classificados em duros (metacrilato de metilo e acetato de vinilo), macios (acrilato de etilo, acrilato de 2-etilhexilo e metacrilatos de cadeia longa) ou reativos, como os monómeros ácidos (ácido metacrílico) que são muitas vezes utilizados para aumentar a dispersão do pigmento. De salientar que, pode ser selecionada a temperatura de transição vítrea dos monómeros para melhorar múltiplas propriedades do filme, que podem incluir resistência a intempéries, resistência à humidade, permeabilidade ao oxigénio, flexibilidade e dureza. Por exemplo, a força adesiva pode ser aumentada através do uso de monómeros com baixa temperatura de transição vítrea, tais como acrilato de butilo ou 2-etil hexilacrilato e a força coesiva é normalmente conferida pelos monómeros acrílicos duros, tais como metacrilato de metilo e acrilato de metilo [31].

Tabela 3.1 - Monómeros contribuidores de propriedades num filme acrílico [32].

PROPRIEDADE DO FILME	MONÓMEROS CONTRIBUIDORES
Durabilidade no exterior	Metacrilatos e acrilatos
Dureza	Metacrilato de metilo Ácido metacrílico Ácido acrílico
Flexibilidade	Acrilato de etilo Acrilato de butilo; Acrilato de 2-etilhexilo
Resistência ao Manchamento	Metacrilatos de cadeia curta
Resistência à Água	Metacrilatos Acrilatos de cadeia longa
Resistência ao Nevoeiro Salino	Metacrilamida Acrilonitrilo
Resistência aos Solventes e à Graxa	Metacrilamida; Acrilonitrilo; Ácido metacrílico
Adesão a Metais	Ácido metacrílico e acrílico

Uma das características mais relevantes dos ligantes constituídos por monómeros acrílicos é a sua resistência e durabilidade, tanto à descoloração quando expostos a temperaturas elevadas, como a ataques por compostos ácidos e básicos. Isto ocorre porque, embora exista a possibilidade das cadeias laterais de éster serem hidrolisadas, tal não resulta na cisão do esqueleto do polímero, e devido à constituição da cadeia principal do esqueleto destes polímeros, que é composto por ligações simples entre dois átomos de carbono, esta é inerte e não suscetível à hidrólise. É ainda importante referir que, as características de durabilidade variam dentro da família dos acrilatos ou polímeros acrílicos. Por exemplo, os metacrilatos apresentam uma maior durabilidade que os acrilatos, no entanto à medida que o comprimento da cadeia de éster aumenta, verifica-se que os acrilatos desenvolvem uma maior flexibilidade e resistência à água [32].

3.2.2. Solvente

O solvente, também denominado por veículo volátil, utilizado na formulação de um revestimento é um líquido volátil nas condições normais de secagem, capaz de dissolver o veículo fixo do revestimento [27].

O solvente utilizado na indústria dos revestimentos de base aquosa, tal como o próprio nome indica, é a água. Esta, para além do que já foi referido, é utilizada para reduzir a viscosidade, facilitar a aplicação e conferir homogeneidade à película.

3.2.3. Pigmentos

Os pigmentos podem ser definidos como sendo substâncias sólidas, em geral finamente divididas, praticamente insolúveis no veículo, usadas na preparação de revestimentos com o fim de conferir cor e opacidade ou certas características especiais [27].

Os pigmentos apresentam um índice de refração (n_D) superior a 1,65 e as suas características são afetadas pela combinação da sua capacidade para difratar e absorver a luz. Ao contrário do esperado, uma pigmentação eficaz melhora não só a estética do filme, como a opacidade, o brilho e a cor, mas também as suas propriedades mecânicas e o seu desempenho quando exposto a diversas condições ambientais. De modo geral, as principais características dos pigmentos são [23, 33]:

- **Poder de Cobertura:** consiste na capacidade de um produto pigmentado obliterar a cor ou as diferenças de cor de um substrato. Depende da diferença entre os índices de refração do pigmento e do ligante, e do tamanho da partícula do pigmento;
- **Cor:** resulta da capacidade que o pigmento tem para absorver a luz que é fortemente influenciada pela estrutura química do mesmo, por outras palavras, resulta de uma absorção seletiva e conseqüente reflexão de comprimento de onda específicos do espectro de luz visível;
- **Força Corante:** indica quantas partes de pigmento branco são necessárias para se conseguir uma dada intensidade de cor. Quanto maior for a quantidade necessária, maior é o poder corante do pigmento;

- **Granulometria:** indicação da forma e dimensão das partículas do pigmento, assim como da repartição estatísticas de grossuras, visto que os pigmentos são fornecidos sob forma de pós finamente divididos com tamanhos de partículas primárias na ordem de 0,5 a 3,0 micrómetros;
- **Facilidade de Dispersão:** fundamental para a obtenção de um rendimento máximo do pigmento, é influenciada pela facilidade da molhagem do pigmento no ligante e pela tendência que as partículas primárias têm para se aglomerar em partículas mais complexas cujo diâmetro se situa entre 10 a 40 micrómetros;

Para além destas características, os pigmentos devem ser capazes de suportar as influências dos meios em que vão ser aplicados, ser compatíveis com o meio ambiente, não ser nocivos para a saúde humana e ter um custo adequado às exigências de preço dos materiais onde vão ser incorporados [33].

Os pigmentos podem ser divididos em dois grandes grupos: orgânicos e inorgânicos. Os pigmentos inorgânicos como o óxido de ferro o dióxido de titânio, são geralmente utilizados devido às suas propriedades protetoras e de opacidade. Os pigmentos orgânicos, como os pigmentos azo insolúveis e os azo precipitados, são maioritariamente utilizados para fins decorativos, apresentam cores brilhantes, um poder de cobertura inferior aos inorgânicos e baixa densidade [34].

O pigmento mais utilizado na indústria para a produção de revestimentos brancos é o **dióxido de titânio** (TiO₂), mais especificamente duas formas cristalinas deste composto: a anatase e o rutilo. O dióxido de titânio é o composto com maior índice de refração do grupo dos pigmentos, o que permite a obtenção de uma maior diferença entre o $\eta_{\text{pigmento}} - \eta_{\text{ligante}}$ e, como tal, um maior poder de cobertura. Devido ao maior índice de refração e à estrutura molecular mais compacta, o rutilo é preferido em relação à anatase na formulação de revestimentos.

Tabela 3.2 - Características do anatase e do rutilo [23].

PROPRIEDADE	ANATASE	RUTILO
Densidade	3,8 a 4,1	3,9 a 4,2
Índice de Refração	2,55	2,76
Tamanho Médio de Partícula	0,3 µm	0,2 a 0,3 µm

Em suma, as vantagens relativas ao uso de dióxido de titânio em revestimentos são [23]:

- Elevado poder de cobertura;
- Resistência aos UV;
- Resistência às soluções alcalina, salinas e ácidas (com exceção do ácido fluorídrico e do ácido sulfúrico quente concentrado);
- São atóxicos;
- Compatíveis com praticamente todos os ligantes utilizados na indústria;
- Não alteram a cor original na presença de O₂, O₃ e outros gases industriais.

3.2.4. Cargas

Uma carga pode ser definida como uma substância inorgânica, sob a forma de partículas mais ou menos finas, de fraco poder de cobertura, insolúvel nos veículos, empregue como constituinte das tintas com o fim de lhes modificar determinadas propriedades [27]. As cargas são diferenciadas dos pigmentos através do índice de refração (n_D), que para as cargas é inferior a 1,65.

As cargas podem apresentar diversos tamanhos e feitios, facto que pode conduzir a muitos benefícios práticos. No que diz respeito ao seu tamanho, as cargas apresentam uma elevada gama de tamanhos, com um tamanho médio de partícula (TMP) que varia ente 0,01 até 44 μm . Relativamente às formas, podem apresentar-se nas seguintes:

- **Nodular:** cargas com baixa absorção de óleo que fornecem pouco valor estético e pouca resistência mecânica aos filmes, no entanto, são utilizadas em combinação com o TiO_2 para otimizar a opacidade;
- **Lamelar:** cargas com elevada absorção de óleo, que tendem a melhorar as propriedades mecânicas do filme, pois orientam-se por si próprias em planos paralelos à superfície de tal modo que quando a película seca, forma um escudo laminado e resistente que protege a superfície através da sua oposição à difusão de humidade e poluentes, e de um reforço na resistência mecânica da película, através da dispersão das tensões no seu interior [33];
- **Acicular:** cargas com propriedades capazes de melhorar a resistência do filme, reforçando-o e prevenindo o aparecimento de fissuras;
- **Fibroso:** cargas com propriedades semelhantes às aciculares, que atuam no sentido de reforçar o filme.

Na tabela 3.3 é possível observar a influência que as cargas podem ter nas propriedades de um revestimento [23, 33, 35]:

Tabela 3.3- Papel das cargas nas propriedades dos revestimentos.

Propriedades Estéticas	Propriedades Físicas e Mecânicas
Controlo do brilho	Dureza
Opacidade	Resistência ao impacto
Brancura	Porosidade
Textura	Resistência à fissuração
Propriedades da Tinta Líquida	Desempenho e Resistência
Viscosidade	Abrasão e resistência à esfrega
Lacagem	Permeabilidade
Sedimentação	Resistência à corrosão
	Resistência química

Uma nota importante a salientar, visto o dióxido de titânio representar um dos componentes com maior custo na formulação de uma tinta, é o facto de que a substituição de cargas com um maior TMP, por

cargas com menor TMP permite a redução da quantidade de TiO₂, ao mesmo tempo que se mantém ou até mesmo aumenta a opacidade, assim como a qualidade do revestimento [33].

Na tabela 3.4 estão referenciados os principais tipos de cargas utilizadas nas formulações de revestimentos aquosos, as propriedades que mais influenciam o comportamento dos revestimentos (tamanho médio de partícula, absorção de óleo, índice de refração, formato de partícula) e as suas utilidades.

Tabela 3.4- Principais cargas e suas características [3, 35].

CARGA	TMP (µm)	ABSORÇÃO DE ÓLEO (g/100g)	ÍNDICE DE REFRAÇÃO	FORMATO DE PARTÍCULA	UTILIDADE
Carbonato de Cálcio	1,5 - 13	6 – 30	1,65	Nodular	Preenchimento, resistência à corrosão, económico
Silicato de Magnésio	2 - 15	30 – 45	1,58	Lamelar	Preenchimento, reforço do filme, mateante, económico
Carbonato de Cálcio e Magnésio	10 - 30	17 – 24	1,62	–	Preenchimento, cobertura, dureza, estabiliza pH das tintas, económico
Silicato de Magnésio e Alumínio	2 – 10	35 – 45	1,57	Lamelar	Preenchimento, propriedade de barreira
Silicato de Alumínio	0,5 – 3,5	25 – 50	1,57	Lamelar	Preenchimento, opacidade, resistência à esfrega
Silicato de Alumínio e Potássio	5 – 20	50 – 70	1,59	Lamelar	Preenchimento, propriedades de barreira, resistência à corrosão
Silicato de Cálcio	5 – 44	25	1,63	Acicular	Preenchimento, resistência à corrosão, reforço do filme

3.2.5. Aditivos

Existem inúmeros aditivos que podem ser utilizados na formulação de um revestimento. Estes são utilizados para melhorar ou até mesmo fornecer diversas propriedades específicas aos revestimentos, e geralmente empregues em pequenas quantidades [27] relativamente aos constituintes já referidos, cerca de 0,01 a 1,00% da formulação total [29].

Os principais tipos aditivos empregues nas formulações podem ser divididos em 7 grandes categorias:

- Agentes Anti-espuma;
- Agentes Dispersantes e Molhantes;
- Aditivos de Superfície;
- Aditivos de Reologia;
- Conservantes;
- Aditivos de Formação de Filme - Coalescentes;
- Outros.

Agentes Anti-espuma

A ocorrência de espuma durante a aplicação do filme e a conseqüente formação/aparecimento de pequenas bolhas de ar no filme seco está inerentemente associada aos revestimentos de base aquosa. A formação destas espumas ocorre devido à estabilização do ar introduzido quer durante a produção da emulsão quer durante a aplicação do revestimento e é conseqüência do uso de surfactantes e de colóides durante o processo de polimerização [36]. As espumas são formadas pela distribuição de um gás num meio líquido, e conseqüente formação de filmes finos do meio líquido que separam pequenas porções de ar – bolhas - criando uma elevada área interfacial gás-líquido [29].

Os agentes anti espuma são líquidos, com baixa tensão superficial, insolúveis no meio, que atuam através da diminuição da tensão superficial em redor das bolhas, fazendo com que estas coalesçam e cresçam, até que se tornem em bolhas de maiores dimensões, menos estáveis, que acabam por se romper [36]. Os anti-espumas mais utilizados são compostos à base de óleos minerais que têm na sua composição partículas hidrofóbicas finamente dispersas, como a sílica, estearatos de metal e poliureias, sendo por vezes incluída uma pequena quantidade de silicone para intensificar a ação anti-espuma.

Agentes Dispersantes e Molhantes

Na formulação de um revestimento é de elevada importância a obtenção de um produto final em que o pigmento se encontre uniformemente disperso no ligante e, como tal, no filme. Apesar de ser um objetivo

atingível sem recorrer a aditivos, o processo pode ser acelerado ou melhorado através do uso conjunto de aditivos dispersantes e aditivos molhantes.

Para um melhor entendimento de como atuam estes aditivos é necessário compreender os três passos que constituem o processo de dispersão do pigmento [37]:

1. Os pigmentos encontram-se, inicialmente, em aglomerados de grandes dimensões, cujos espaços intersticiais estão preenchidos por ar. Com a adição do ligante ao sistema, o ar é expulso dos espaços intersticiais e substituído pelo ligante, criando uma interface sólido/líquido.
2. Para a moagem dos agregados fornece-se energia ao sistema, através da aplicação de forças de cisalhamento e de impacto, que os quebram em partículas dispersas de menores dimensões.
3. Finalmente, a dispersão é estabilizada de forma a evitar a ocorrência de floculação, isto é, após o fornecimento de energia ao sistema durante a moagem, este tem tendência para voltar ao estado de menor energia o que faz com que as partículas tendam a formar novas estruturas muito semelhantes aos aglomerados, denominadas floculados.

Os aditivos em questão são utilizados no primeiro e no último passo, tal como o nome indica para ajudar a molhar e a estabilizar/dispersar os pigmentos.

Os agentes dispersantes, cuja escolha depende da natureza química do pigmento e do ligante, assim como do solvente utilizado na formulação, são constituídos por uma zona com elevada afinidade pela superfície do pigmento. Têm como função estabilizar a dispersão através da adsorção da superfície do pigmento e consequente criação de forças de repulsão entre as partículas dispersas do mesmo, contrariando desta forma a tendência do sistema para a floculação. A estabilização pode ser obtida por meio de repulsão de carga eletrostática, mais comum em sistemas de emulsão de base aquosa, ou por impedimento estérico, predominante em revestimentos de base solvente [29, 36].

Os agentes molhantes são compostos de baixa massa molecular, com uma estrutura polar-não polar/ hidrofílica-hidrofóbica que permite que estes migrem para a interface da solução de pigmento/ligante. Atuam através da diminuição da tensão superficial entre o pigmento e o ligante, enfraquecendo as propriedades coesivas do líquido e fortalecendo as propriedades adesivas, resultando numa boa repartição do pigmento pela solução, ou seja, reduzem o ângulo de contacto entre o pigmento e o ligantes, o que acelera a velocidade de penetração do último dentro das estruturas dos aglomerados [29, 37].

Aditivos de Superfície

Estes aditivos são substâncias interfacialmente ativas cujos pontos de ação são as interfaces entre dois meios distintos. São utilizados com intenção de prevenir defeitos que possam ocorrer na superfície de um filme, e atuam através da influência de diversas propriedades do revestimento, como molhagem, *slip* e nivelamento do substrato. Para entender o porquê de serem necessários aditivos de superfície é necessário

compreender primeiro o conceito de tensão superficial, assim como os problemas a que esta está relacionada.

A ocorrência de defeitos na superfície de um filme tem diversas consequências no aspeto final do revestimento, tornando-o pouco apelativo e diminuindo a sua capacidade para proteger o substrato. Estes defeitos estão inerentemente ligados às diferenças de tensão superficial entre os constituintes do sistema, tensão esta que pode ser definida como uma consequência do desequilíbrio ou distribuição não uniforme das forças coesivas entre as moléculas na superfície de uma camada de líquido, resultando na formação de uma membrana elétrica.

Para prevenir o aparecimento de defeitos de superfície são utilizados aditivos de superfície, que têm como objetivo modificar a tensão superficial do revestimento de modo a minimizar a diferença de tensão entre este e o substrato. Geralmente são utilizados polissiloxanos, poliacrilatos e silicones, dependendo do tipo de defeito que se pretende prevenir/diminuir:

- No caso de a diferença de tensões superficial ser muito elevada utilizam-se polissiloxanos, que são bastante utilizados para ajudar na molhagem do substrato e para prevenir o aparecimento de crateras;
- Os poliacrilatos são utilizados quando a diferença de tensões não é muito elevada, visto não conseguirem reduzir esta diferença significativamente, sendo largamente aplicados em otimizações do fluxo da tinta;
- Os silicones são utilizados para melhorar o deslizamento da superfície do filme, assim como para melhorar a resistência ao risco e resistência ao empilhamento.

Pode dar-se a ocorrência de diversos defeitos no filme que afetam tanto as suas capacidades protetoras como decorativas. Uma molhagem pobre do substrato ocorre quando a tensão superficial da tinta é superior à tensão superficial do substrato, e pode ser prevenido através da utilização de aditivos de silicone que atuam no revestimento diminuindo a sua tensão superficial.

O aparecimento de **crateras** pode ter diversas causas, sendo uma delas a contaminação da superfície a ser revestida por materiais com baixa tensão superficial que não são compatíveis com o sistema de revestimento. O sistema atua através da repelência desses materiais e cria crateras. Neste caso devem ser aplicados aditivos de poldimetilsiloxanes ou de silicone.

As **células de Bénard** são formadas durante o processo de secagem ou cura do filme, durante os quais ocorre a evaporação do solvente, mudança que pode alterar a tensão superficial do revestimento, e é produzida uma turbulência constante que transporta os materiais das camadas inferiores do filme para a sua superfície. Estas células têm dimensões macroscópicas visíveis e podem resultar em defeitos superficiais visíveis como a casca de laranja. O método mais eficaz para reduzir a atividade das células Bénard é a adição de aditivos de silicone.

O aparecimento de **inclusões de ar** consiste na formação de bolhas de ar que ficam incluídas no filme e que se encontram impossibilitadas de se separar do substrato, formando canais de corrosão. Esta

ocorrência pode ser resolvida através do uso de silicones que destabilizam as bolhas através da quebra da sua tensão superficial e promoção da sua coalescência e libertação.

Aditivos de Reologia

Os aditivos de reologia têm como função a modificação do comportamento do fluxo/viscosidade dos revestimentos com vista a alcançar um comportamento pseudoplástico ideal para estes materiais, que lhes providencia resistência ao escorrimento e propriedades de anti sedimentação [29]. Devido à influência que estes aditivos podem exercer em propriedades importantes do filme, como o brilho, a resistência à corrosão e a resistência à esfrega, devem ser considerados vários fatores aquando da sua seleção para a formulação.

Também conhecidos como espessantes, estes aditivos atuam na viscosidade destes sistemas complexos de multi-componentes através da criação de redes tridimensionais, que são destruídas quando são aplicadas forças de cisalhamento e recuperadas quando estas são removidas [29, 38]. Os espessantes podem ser divididos em dois grupos: não associativos e associativos.

Os **espessantes não associativos**, como os éteres de celulose (HEC) e os poliacrilatos (ASE), são caracterizados por um elevado peso molecular e pela formação de uma rede tridimensional através da sua interação com a fase aquosa. Os éteres de celulose apresentam uma excelente estabilização a baixas taxas de cisalhamento, não são sensíveis ao pH, a co solventes ou a emulsionantes, e têm uma eficiência elevada, no entanto não têm qualquer impacto na viscosidade a altas taxas de cisalhamento, são sensíveis à biodegradação e têm um impacto negativo na resistência à água. Os poliacrilatos apresentam uma boa estabilização a baixas taxas de cisalhamento, não são sensíveis a co solventes ou a emulsionantes, são bioestáveis e baratos, mas não têm qualquer impacto na viscosidade a elevadas taxas de cisalhamento, são sensíveis a alterações de pH, necessitam de amónia para a sua neutralização e também apresentam um impacto negativo na resistência à água [39].

Os **espessantes associativos**, como os espessantes de poliuretano (HEUR) e os acrílicos hidrofobicamente modificados (HASE), são caracterizados pela constituição de redes tridimensionais, reversíveis e fisicamente reticuladas, através da formação de agregados entre as suas cadeias laterais hidrofóbicas e os componentes hidrofóbicos do revestimento, assim como pela fraca interação do seu segmento hidrofílico com a fase aquosa. Os espessantes de poliuretano apresentam uma boa estabilização a elevadas taxas de cisalhamento, não são sensíveis ao pH, não têm qualquer impacto na resistência à água e são estáveis a UV, mas são pouco efetivos em formulações com pouco conteúdo em ligante e são sensíveis a componentes como co solventes e emulsionantes. Os espessantes acrílicos hidrofobicamente modificados apresentam boa estabilização a baixas taxas e cisalhamento e uma estabilização moderada a altas taxas de cisalhamento, são bio estáveis e relativamente baratos, no entanto são sensíveis a mudanças de pH, necessitam de amónia para a sua neutralização e têm um impacto negativo na resistência à água. Por fim, os espessantes celulósicos hidrofobicamente modificados (HMEC), que também apresentam uma boa estabilização a baixas taxas e cisalhamento e uma estabilização moderada a altas taxas de cisalhamento, não são sensíveis ao pH e têm elevada eficiência na escala de baixo cisalhamento,

apresentam alguma sensibilidade relativamente à biodegradação, são relativamente caros e diminuem a resistência à água do revestimento [39].

Na tabela 3.5 é possível visualizar um resumo dos tipos de espessantes previamente referidos.

Tabela 3.5- Características dos diversos modificadores de reologia.

	HEC	ASE	HASE	HEUR
Tipo	Não Associativo	Não Associativo	Associativo	Associativo
Perfil de Viscosidade	Fortemente Pseudoplástico	Pseudoplástico	Quase Newtoniano	Newtoniano até Pseudoplástico
Estabilidade ao Ataque Microbiológico	+	++	++	+/-
Custo	-	+/-	+/-	-
Aplicação	Tintas lisas de interior e exterior	Tintas lisas de interior e exterior	Tintas de lisas de interior e exterior, tintas de brilho	Universal

Conservantes

Os conservantes têm como objetivo, tal como o nome indica, preservar e conservar o revestimento através da prevenção do crescimento e da ação microbiana tanto quanto este está armazenado em lata como após a sua aplicação e formação de um filme seco. Desta forma, os conservantes impedem a degradação microbiana de diversos componentes do revestimento, como os anti-espumas, agentes coalescentes, dispersante, espessantes e estabilizantes, que caso fossem danificados ocorreria a formação de gaseificação, descoloração, má estabilidade, perda de viscosidade e maus odores, tornando o revestimento inutilizável. O crescimento microbiano é um problema que está geralmente associado às formulações de base aquosa, visto que os revestimentos à base de solventes orgânicos conseguem combater estes organismos por si próprios [29]. Estes aditivos podem ser divididos em dois grupos, os conservantes para a lata e os conservantes para a película [38].

Os **conservantes para lata** ou *in-can* têm como principal função prevenir a quebra enzimática dos espessante celulósicos que leva à perda de viscosidade e prevenir a formação de gases na lata, tudo isto durante a produção, transporte e armazenamento [36]. São compostos solúveis em água, adicionados na fase aquosa da produção do revestimento, geralmente, como os organo-mercúrios e o organo-estanho, sendo ainda verificável a introdução no mercado de compostos orgânicos livres de metais [29].

Os **conservantes de filme** têm como objetivo impedir o crescimento de bactérias, fungos e algas em filmes secos de tinta, impedindo o aparecimento de manchas que prejudicam o aspeto do revestimento. Estes conservantes têm uma tarefa mais complicada que os *in-can* devido à fácil contaminação da tinta quando aplicada em exterior e até mesmo no interior dos edifícios. Os compostos utilizados para este fim são insolúveis em água para não se condensarem ou desaparecerem quando em contacto com água da chuva, também são adicionados à fase aquosa no início da produção do revestimento em níveis inferiores a 5% da formulação total [29]. Atualmente os compostos organo-mercuriais, fenóis clorados e compostos

organo-estânicos foram substituídos e verifica-se um uso mais alastrado de substâncias orgânicas livres de metais como os heterociclos constituídos por azoto [36].

Coalescentes

Os agentes de coalescência atuam como plastificantes temporários em formulações de base aquosa e têm como objetivos otimizar o processo de formação do filme, através da diminuição da **temperatura mínima de formação do filme** (TMFF), o que permite a obtenção de um filme contínuo e homogêneo.

Estes compostos podem atuar de diversas formas e geralmente criam um ou mais dos seguintes efeitos: diminuição da Tg do polímero; redução da área superficial do polímero; aumento das forças capilares através da evaporação controlada de água; redução das forças repulsivas entre as partículas de polímero [40].

Existem três grupos principais de coalescentes, que atuam em diferentes zonas da partícula (figura 3.2): os **hidrofóbicos**, os **hidrofílicos** e os **parcialmente solúveis em água**. Todos os grupos devem apresentar as seguintes especificações:

- Estabilidade na presença de água;
- Compatibilidade com os ingredientes que compõem a formulação;
- Ser suficientemente voláteis para serem eliminados durante a secagem dos filmes.

Dos grupos existentes, os coalescentes parcialmente solúveis em água são o que apresentam maior eficiência na redução da TMFF, ao contrário dos hidrofóbicos que, apesar de serem os mais acessíveis em termos de preço, são muito pouco eficientes e apresentam uma imensa lista de desvantagens, como a possibilidade de causar floculação, a redução do brilho e contribuem para o aumento da COV da formulação, visto muitos serem solventes de hidrocarbonetos [40].

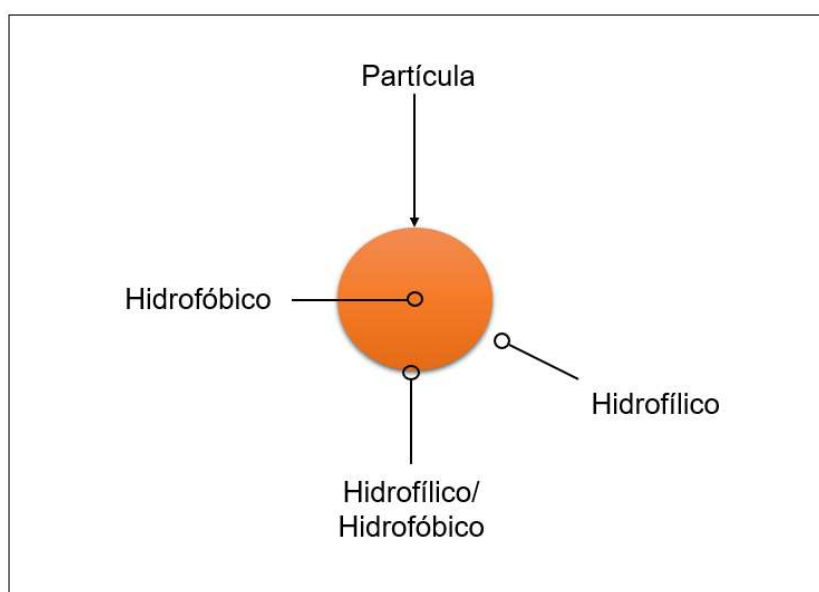


Figura 3.2- Local de atuação dos diferentes tipos de coalescentes.

3.3. Formação da Película de Filme

A formação da película de filme corresponde à capacidade que o revestimento, após a sua aplicação no substrato, apresenta para formar um filme contínuo e homogêneo. Este processo, denominado coalescência, consiste na formação de um filme polimérico e envolve forças de adesão, que atuam entre o filme e o substrato, e forças de coesão, que atuam entre as cadeias de polímero.

O início deste processo ocorre apenas quando a temperatura é superior à **temperatura mínima de formação de filme do revestimento**, temperatura esta que está inerentemente ligada à **temperatura de transição vítrea** (T_g) dos monómeros e conseqüentemente, dos polímeros, que constituem o ligante utilizado na produção do revestimento. No caso de ocorrer a secagem do revestimento abaixo da TMFF, vai ser formado um filme sem qualquer tipo de estabilidade mecânica e como tal inutilizável.

O processo pode ser descrito em quatro fases, tendo como início o filme húmido que fica após a aplicação do revestimento no substrato, no qual estão dispostos todos os constituintes sólidos de forma desorganizada e irregular.

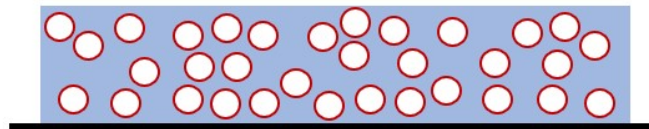


Figura 3.3- Fase inicial da formação da película de filme.

1. Numa primeira fase ocorre a evaporação dos componentes voláteis, o que faz com que as partículas vão ficando cada vez mais próximas, entrando em contacto umas com as outras e formando uma matriz densa.



Figura 3.4- Primeira fase da formação da película de filme.

2. Seguidamente, a evaporação da água dos espaços intersticiais induz tensões superficiais e osmóticas que causam a deformação de partículas esféricas em poliedros para preencher completamente o espaço intersticial - o filme exibe uma estrutura celular semelhante à do favo de mel e os limites das partículas ainda são visíveis.



Figura 3.5- Segunda fase da formação da película de filme.

3. As partículas sofrem o denominado processo de coalescência, em que ocorre o amadurecimento e ruptura das membranas interfaciais, permitindo que as partículas coalesçam umas com as outras.

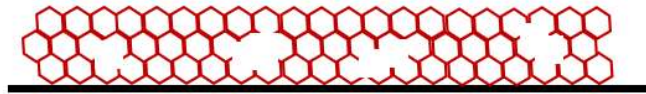


Figura 3.6- Terceira fase da formação da película de filme.

4. Finalmente ocorre a maturação, na qual é formado um filme contínuo e homogêneo, mecanicamente estável.



Figura 3.7-Quarta fase da formação da película de filme.

3.4. Tipos de Revestimentos de Acordo com a Concentração de Pigmentos por Volume

Os revestimentos podem ser divididos em grupos de acordo com a sua **concentração de pigmentos em volume (CPV)**, que se traduz numa relação ou fração volumétrica (percentual) entre a quantidade e pigmentos, cargas e ligante presentes no sistema. Esta relação permite a antecipação do um revestimento numa gama de propriedades que inclui o brilho, a aceitação de cor, opacidade e poder de cobertura, permeabilidade, resistência à abrasão e resistência química e mecânica.

Tabela 3.6 - Influência do aumento do CPV na película de revestimento seco.

AUMENTO DO CPV	
Brilho	Diminui
Durabilidade no Exterior	Diminui
Resistência à Esfrega	Diminui
Adesão	Diminui
Poder de Cobertura	Aumenta
Densidade	Aumenta

O CPV vem expresso em percentagem volúmica e é calculado através dos volumes dos componentes não voláteis, deixando os componentes voláteis, como água e solventes, de fora. Para tal, o peso dos componentes sólidos deve ser transformado em volumes usando a densidade de cada um dos componentes.

$$CPV(\%) = \frac{\text{Volume}_{\text{pigmento}} + \text{Volume}_{\text{Cargas}}}{\text{Volume}_{\text{pigmento}} + \text{Volume}_{\text{Cargas}} + \text{Volume}_{\text{Ligante}}} \times 100 \quad (3.1)$$

Tendo em conta as formulações referenciadas nesta dissertação, é possível observar na tabela 3.7 as respetivas relações entre a composição em ligante, carga e pigmento, assim como o respetivo CPV.

Tabela 3.7- Classificação dos diferentes revestimentos de acordo com o seu CPV [41].

TIPO	TEOR EM LIGANTE (%)	TEOR EM CARGA (%)	TEOR EM PIGMENTO (%)	CPV (%)
Esmalte	60 - 80	-	20	15 – 20
Acetinada	40 - 55	10	20	25 – 40
Exterior	30 - 45	30	20	35 – 50
Interior Mate	8 - 16	40	8 – 10	70 – 85

Na figura 3.8, é possível observar a esquematização do filme dos casos apresentados na tabela anterior.

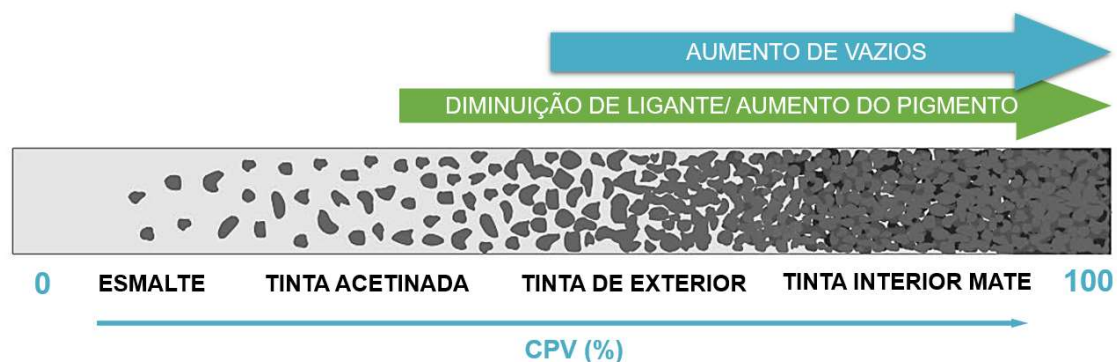


Figura 3.8- Esquematização de um filme com diversos CPV.

Como já foi referido, o CPV influencia a estrutura do filme do revestimento. Enquanto que revestimentos com baixo CPV formam filmes de superfície brilhante, com baixa permeabilidade ao vapor de água, com pegajosidade superficial e que apresentam uma boa proteção do substrato, pois têm um filme fechado de polímero, os revestimentos com CPV mais elevados já apresentam um filme aberto e poroso, uma superfície mate e isenta de pegajosidade, com elevada permeabilidade ao vapor de água, o que diminui o risco de empolamento. Estas características encontram-se sumarizadas para os diferentes CPV na tabela 3.8.

Tabela 3.8 - Caracterização dos diferentes revestimentos de acordo com o seu CPV [41].

TIPO	ESTRUTURA DO FILME	APLICAÇÕES
Esmalte	Fechado, pigmentos/cargas muito finas, brilho elevado	Interior, casas de banho, cozinhas, madeira, metal
Acetinada	Fechado, cargas finas, brilho 60° ca. 20-30	Interior, papeis de parede especiais, cozinhas, casas de banho
Exterior	Fechado, cargas lamelares	Exterior, superfícies lisas e rugosas
Interior Mate	Mate, poroso, elevado teor em cargas	Interior

Um ponto importante de salientar é a relação entre o brilho e o CPV do revestimento, que de forma geral são inversamente dependentes, ou seja, à medida que aumenta a CPV o brilho diminui. Isto ocorre porque à medida que a quantidade de pigmentos e cargas aumenta, as irregularidades da superfície que são produzidas por estes sólidos espalham e difundem a luz refletida de forma que o filme perde brilho, o que faz com que o ligante já não seja capaz de formar uma camada opticamente plana sobre as partículas abaixo da superfície [42].

Outro fator que afeta as características do filme é a **concentração de pigmentos em volume crítica (CPVC)**, que corresponde ao PVC no qual a concentração de ligante existente é apenas a suficiente para molhar os pigmentos e as cargas, o que faz com que as cargas e os pigmentos estejam substancialmente próximos [43]. Se o CPV se encontrar acima do CPVC podem ocorrer alterações dramáticas nas características do filme, como é possível observar na tabela 3.9.

Tabela 3.9 - Propriedades do revestimento em função do CPV e do CPVC [14].

PROPRIEDADE	CPV < CPVC	CPV > CPVC
Brilho	Elevado	Baixo
Porosidade	Baixa	Elevada
Absorção de Água	Baixa	Elevada
Permeabilidade ao Vapor de Água	Baixa	Elevada
Elasticidade	Elevada	Baixa
Opacidade	Baixo	Elevado
Resistência à Esfrega Húmida	Elevada	Baixa

De modo geral pode-se afirmar que:

O **esmalte aquoso** é um revestimento com um CPV que pode rondar os 15 a 20%, formando um filme polimérico fechado que permite a obtenção de uma superfície de elevado brilho, no entanto contribui também para a diminuição da permeabilidade ao vapor de água, aumentando assim o risco de empolamento. As suas aplicações são bastante diversas, podendo ser aplicado em interior ou exterior, em substratos como madeira, metal e paredes.

De salientar algumas das principais propriedades conferidas por um esmalte aquoso:

- **Lacagem** – o nivelamento do filme após a aplicação com trincha é de elevada importância para a componente estética, visto que qualquer tipo de imperfeição no filme pode diminuir o brilho e a existência de defeitos no mesmo não é atrativa;
- **Brilho** – a conservação do brilho ao longo do tempo apresenta uma elevada importância e como são considerados revestimentos de alto brilho, os esmaltes devem apresentar um brilho superior a 60 u.b. no ângulo de 60°;
- **Dureza** – a película de tinta seca deve apresentar uma elevada resistência à indentação, riscos ou penetração por um objeto sólido;

- **Alongamento e Resistência à Tração** – devido à sua principal aplicação, em madeiras, a película de esmalte seco deve apresentar elasticidade suficiente para resistir às variações de volume do substrato, decorrentes das mudanças de temperaturas, sem fissurar ou apresentar qualquer tipo de defeitos;
- **Resistência ao Empilhamento** - o revestimento deve apresentar uma pegajosidade mínima, para que não exista nenhum tipo de adesão entre substratos pintados com o mesmo tipo de tinta.

A **tinta acetinada** é um revestimento com um CPV que pode rondar os 25 a 40%, e, tal como os esmaltes, forma um filme polimérico fechado após a secagem. Este tipo de revestimento apresenta propriedades bastante semelhantes aos esmaltes, como uma baixa permeabilidade ao vapor de água e um elevado risco de empoamento, no entanto, devido ao menor teor de ligante, é considerado um revestimento semi-brilhante. No que diz respeito à sua gama de aplicações, estas focam-se essencialmente no interior e podem variar em locais de aplicação como paredes, cozinhas e casas de banho.

As principais propriedades que as tintas acetinadas devem compreender, são:

- **Brilho** - apesar de conterem um menor teor em ligante, relativamente aos esmaltes, que é principal fator para um elevado nível de brilho, as tintas acetinadas ou semi-brilhantes, devem apresentar um brilho inferior ou igual a 60 u.b. no ângulo de 60° e um brilho superior a 10 u.b. no ângulo de 85°;
- **Razão de Contraste** – devido à contribuição conjunta de pigmento e cargas, a tinta acetinada deve providenciar um bom poder de cobertura do substrato;
- **Resistência ao Empilhamento** – tal como os esmaltes, o revestimento deve apresentar uma pegajosidade mínima, para que não exista nenhum tipo de adesão entre superfícies pintadas com o mesmo tipo de tinta.

A **tinta de exterior** é um revestimento com um CPV que pode rondar os 35 a 50%, formando um filme fechado de polímero que contém na sua constituição, para além do pigmento, cargas geralmente lamelares. Tal como o nome indica, este grupo de revestimentos tem a sua aplicação no exterior, quer em superfícies lisas ou rugosas, pelo que está sujeito a inúmeros fatores que podem causar a sua degradação, como a intempérie ou os raios UV provenientes da exposição solar. Assim, as cargas lamelares ocupam um papel muito importante na sua formulação, pois estas orientam-se por si próprias em planos paralelos à superfície de tal modo que quando a película seca, forma um escudo laminado e resistente que protege a superfície através da sua oposição à difusão de humidade e poluentes, reforçando a resistência mecânica da película.

Desta forma, algumas das principais propriedades que as tintas de exterior devem compreender são:

- **Resistência à Fissuração** – as tintas de base aquosa estão, geralmente, associadas ao aparecimento de micro e macro fissuras quando aplicadas em espessuras elevadas. Isto acontece devido à rápida secagem que ocorre neste tipo de revestimentos, que impede que

as partículas de resina coalesçam num filme contínuo. O aparecimento destas fissuras, pode resultar numa corrosão imediata do substrato pelo que é de elevada importância que as tintas de exterior apresentem uma elevada resistência à fissuração;

- **Resistência à Esfrega Húmida** – fator de elevada importância nas tintas de exterior, que pretende simular a resistência que estas apresentam a fatores ambientais externos, como a exposição às chuvas e ventos, em conjunto com a erosão provocada pelas poeiras presentes no ar que entram em contacto com a película de tinta;
- **Resistência aos Raios UV e Envelhecimento** – a exposição solar pode ter influências bastantes degradadoras num filme de tinta. As tintas de exterior devem ser capazes de ter um longo ciclo de vida sem que ocorra amarelamento causado pela exposição aos raios UV, assim como uma elevada resistência ao aparecimento de defeitos como fissuração, crateras, gizamento e empolamento.

A **tinta interior mate** é um revestimento com um CPV elevado que pode rondar os 70 a 85%, formando um filme aberto e poroso, com um elevado teor de cargas. O baixo teor em ligante, em conjunto com o tipo de cargas utilizado, permite a obtenção de uma superfície mate, isenta de pegajosidade e com alta permeabilidade ao vapor de água, ou seja, com um risco quase nulo de empolamento. A sua principal aplicação é no interior, em substratos como paredes.

As principais propriedades associadas a este tipo de revestimento, são:

- **Poder de Cobertura** - as tintas mate devem apresentar um elevado poder de cobertura relativamente às superfícies a cobrir, assim como às imperfeições que estas possam conter;
- **Resistência à Fissuração** - tal como as tintas de exterior, as tintas interiores mate apresentam a mesma tendência para fissurar quando aplicadas em espessuras elevadas, o que pode levar à corrosão do substrato assim como uma má estética do filme seco. Este facto também pode ser atribuído à elevada quantidade de cargas presentes na formulação destas tintas, como tal, é de extrema importância a formulação de tintas com uma elevada resistência a este tipo de defeitos;
- **Resistência à Esfrega Húmida** - a hidrofobicidade à água e a consequente resistência à lavagem é uma das propriedades mais importantes deste grupo de tintas. Devido ao seu baixo teor em ligante, que é o principal fator que contribui para a resistência à água, as tintas interiores mate têm uma determinada tendência para se desgastarem com a limpeza, criando imperfeições na superfície e podendo muitas vezes deixar o substrato exposto. Assim, este é um ponto fulcral a otimizar neste grupo de revestimentos.

CAPÍTULO 4 - METODOLOGIA E MÉTODOS DE ENSAIO

4.1. Metodologia

A otimização de formulações é um processo constituído por diversas etapas e tem como ponto fulcral a produção de um revestimento que vá de encontro a requisitos específicos, previamente determinados pelo formulador. Os requisitos variam de país para país, são influenciados pelo uso final do produto e pelas condições climáticas do local onde este será aplicado. Na figura 4.1 é possível visualizar as etapas essenciais que foram empregues durante a realização do trabalho prático apresentado nesta dissertação.



Figura 4.1 - Processo de desenvolvimento e otimização de uma formulação.

Inicialmente procedeu-se à análise das formulações originais referentes aos quatro tipos de revestimento em estudo. Uma formulação é uma lista em que se pode encontrar as matérias-primas (ligante, pigmento, cargas, solvente e aditivos) a ser utilizadas na produção do revestimento em questão, com as respetivas quantidades, cujo total é 100 partes por peso, que se encontram ordenadas de acordo com a sua ordem de adição ao processo de produção.

A análise das formulações originais dos diferentes tipos de revestimentos teve como objetivo a determinação das principais diferenças entre estes, assim como o impacto destas diferenças no produto

final, permitindo ainda retirar os pontos a focar durante a otimização das mesmas. Analisadas as formulações originais, foram propostas novas formulações com potencial para otimizar os pontos descritos e para a sua caracterização procedeu-se à produção dos novos revestimentos.

Tabela 4.1 - Propostas de otimização para as formulações originais.

TIPO DE REVESTIMENTO	OTIMIZAÇÃO
Esmalte Aquoso	Resistência ao Empilhamento
Tinta Acetinada	Reologia/ Viscosidade Resistência ao Empilhamento
Tinta de Interior/Exterior	Resistência à Fissuração a Espessuras Elevadas
Tinta Interior Mate	Opacidade Resistência à Fissuração a Espessuras Elevadas Resistência à Esfrega Húmida

É importante referir que todos os revestimentos estudados têm em comum um ligante *core-shell* acrílico puro desenvolvido pela Resiquímica, constituído por monómeros de **metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo** (DMAEMA), **metacrilato de metilo** (MAM) e **acrilato de etil hexila** (EHA). Este tipo de ligante apresenta inúmeras vantagens devido à combinação de propriedades que são possível atingir através da tradução das propriedades do núcleo para o invólucro do polímero (referido no Capítulo 1).

Tabela 4.2- Propriedades do ligante *core-shell* acrílico puro.

Resíduo Sólido (%)	Viscosidade Brookfield (mPA.s)	pH	TMFF (°C)	TMP (nm)
ca. 42	<200	8,0 – 9,0	ca. 9	80- 120

4.2. Produção dos Revestimentos

Os revestimentos em questão são todos produzidos de forma idêntica, com exceção dos esmaltes aquosas cujo processo sofre pequenas alterações. O processo de produção dos revestimentos pode ser sumariamente descrito em duas fases:

- A **moagem**, na qual, com a ajuda de energia mecânica, ocorre a dispersão em água dos pigmentos e das cargas, que se encontram agrupados em aglomerados, de modo a obter uma mistura extremamente concentrada destes compostos – pasta pigmentada;



Figura 4.2- Dispersor e lâmina para moagem de oigmentos e cargas.

- O **let down**, no qual é adicionado a dispersão polimérica (ligante) sob agitação constante e é acertada a viscosidade do revestimento com ajuda de modificadores reológicos.

Os passos específicos para a produção das tintas de interior/exterior, interior mate e a acetinada são:

1. Pesar a quantidade total de água num copo com a capacidade adequada;
2. Armazenar cerca de 1/8 da quantidade total de água num copo de plástico para posterior utilização;
3. Adicionar dispersantes, anti-espuma e conservantes ao copo metálico. O espessante pode ser tanto adicionado na fase inicial, como pode ser adicionado após a adição do ligante (ponto 9) ou mesmo em ambas as fases, no caso de ser utilizado mais do que um tipo de espessante;
4. Adicionar os pigmentos e de seguida e as cargas sob agitação moderada, sendo que as cargas mais grossas devem ser adicionadas antes das cargas mais finas;
5. Se necessário ajustar o pH com amónia ou soda;
6. Agitar a mistura moderadamente para promover a formação de uma pasta homogénea, no homogeneizador;
7. No dispersor colocar uma haste com lâmina de corte, cujo diâmetro deve ser cerca de 2/3 do diâmetro do copo metálico;
8. Colocar a pasta no dispersor onde se vai proceder à sua moagem durante um período de 10 a 20 minutos;
9. Testar se a pasta com a ajuda de uma finurímetro, caso esteja dispersa iniciar o próximo passo, no caso de tal não se verificar, continuar a dispersar;
10. Adicionar a quantidade restante de água e repor quantidade de amónia que se evaporou durante a dispersão;

11. No homogeneizador, adicionar a emulsão sob agitação moderada;
12. Ainda sob agitação moderada, adicionar o anti-espuma, o coalescente e o espessante (se for esse o caso);
13. Analisar a tinta apenas passado um dia de repouso numa sala com temperatura e humidade controlada.

No caso da produção do esmalte aquoso, parte da água, pigmentos e cargas são adicionados diretamente ao dispersor.

Com o objetivo de determinar o desempenho e caracterizar as diversas propriedades dos revestimentos, estes são submetidos a uma série de testes que procuram simular situações reais de exposição a determinados ambientes e condições. Cada grupo de revestimento tem diferentes características, pelo que alguns dos métodos variam entre grupos.

4.3. Métodos de Ensaio para Produto Tal Qual

Existem inúmeros métodos que permitem avaliar o desempenho e as diversas propriedades de um revestimento. Os métodos definidos para o Produto Tal e Qual têm como objetivo analisar o revestimento, antes da sua aplicação e ainda no estado líquido. Seguidamente estão especificados os métodos que permitem determinar as propriedades iniciais das amostras que vão ser testadas.

4.3.1. Propriedades Iniciais

Resíduo Sólido

Este método consiste na determinação do conteúdo em componentes sólidos, isto é, em constituintes não voláteis, presentes na formulação do revestimento. O método é executado de acordo com a Norma de Referência NP EN ISO 3251:2009.

O teor em sólidos é determinado através da pesagem de 1,5 a 2,0 gramas de amostra numa cápsula de metal previamente seca numa estufa a 120-150°C durante cerca de quatro horas. Previamente a cápsula, com a respetiva amostra, é colocada numa estufa segundo as condições de estufagem específicas, que no caso das tintas de base aquosa corresponde a 2h a 105°C.

Cumpridas as condições de estufagem e para se proceder à sua pesagem, é necessário que as cápsulas atinjam a temperatura ambiente. O resíduo sólido é obtido através da seguinte equação:

$$RS(\%) = \frac{B-A}{E} \times 100 \quad (4.1)$$

em que A representa o peso da cápsula de metal vazia (g), B representa o peso da cápsula de metal com resíduo (g) e E o peso da amostra (g).

O método é realizado em triplicado, com o resultado a corresponder à média dos 3 resultados, se estes forem concordantes entre si em 1%, caso contrário faz-se a média dos 2 resultados mais semelhantes.

Densidade

A determinação da densidade de um revestimento é executada de acordo com Norma de Referência NP ISO 2811-1:1999, com recurso a um picnómetro de aço inoxidável de volume conhecido e a uma amostra, ambos termoestabilizados a $23\pm 2^\circ\text{C}$. O picnómetro vazio é pesado e preenchido com a amostra que se pretende analisar, com especial cuidado para evitar a formação de bolhas de ar, impedindo a criação de espaços vazios no seu interior. A tampa é cuidadosamente colocada e o excesso de amostra é removido. O picnómetro cheio é pesado e através da seguinte equação é obtida a densidade:

$$d = \frac{P_c - P_v}{V} \quad (4.2)$$

em que P_c é o peso do picnómetro cheio com a amostra a testar (g), P_v é o peso do picnómetro vazio (g) e V é o volume do picnómetro (cm^3).



Figura 4.3- Picnómetro de 100 ml.

Viscosidade ICI Cone & Plate

A viscosidade ICI Cone & Plate, determinada numa viscosímetro rotacional de cone e placa, corresponde à viscosidade dinâmica de um revestimento a um gradiente de velocidade elevado. O método é executado de acordo com a Norma de Referência NP EN ISO 2884-1:2008, a uma velocidade igual a $9\,000\text{ s}^{-1}$, com um cone de $0,5\pm 2\text{ cm}$ e apresenta uma gama de medição entre os 0-10 Poise.

O ensaio é realizado numa sala com temperatura e humidade controladas e o valor obtido fornece informação sobre a resistência do produto à aplicação à trincha durante o período inicial da aplicação.



Figura 4.4- Viscosímetro ICI Cone & Plate

Viscosidade Stormer

A viscosidade Stormer é obtida através da determinação da massa necessária para manter as pás do viscosímetro, imersas no produto a ensaiar, com um movimento de rotação de 200 rpm. O método é executado num viscosímetro Stormer digital, de acordo com a Norma de Referência NP 234:1995. O resultado é expresso em unidades Krebs (KU).



Figura 4.5- Viscosímetro de Krebs.

Viscosidade Brookfield

A viscosidade de Brookfield permite a determinação da viscosidade dinâmica dos líquidos através de um viscosímetro de Brookfield. O método é executado de acordo com a Norma de Referência EN ISO 2555:1999 e é conseguido através da determinação do torque provocado pela resistência exercida pelo fluido na haste do viscosímetro.

O teste realiza-se numa sala com temperatura e humidade controladas, com uma velocidade de agitação igual a 20 rpm, durante 18 segundos e a escolha da haste depende da viscosidade. O valor final é expresso em mPa.s.



Figura 4.6- Viscosímetro de Brookfield.

pH

A atuação do ligante, especialmente dos acrílicos puros e do estireno/acrílicos, dos dispersantes e espessantes é fortemente dependente do pH. De forma geral, pode afirmar-se que o pH necessário para manter a estabilidade dos revestimentos deve ser superior a 8.

O pH é medido de acordo com a Norma de Referência 976:1996 e segue um princípio de funcionamento que consiste na medição potenciométrica da diferença de potencial entre um eletrodo de vidro e um eletrodo de referência mergulhado na amostra a analisar.



Figura 4.7- Potenciômetro

4.4. Métodos de Ensaio para Produto Aplicado

É igualmente importante a realização da caracterização do desempenho dos revestimentos durante e após a sua aplicação, assim como depois da formação do filme sólido. Assim, os métodos definidos para o Produto Aplicado têm como objetivo analisar o revestimento durante e após a sua aplicação e formação do filme. Seguidamente estão especificados os métodos que permitem determinar as propriedades gerais, as propriedades elastoméricas, assim como as propriedades de superfície e após envelhecimento.

4.4.1. Propriedades Gerais

Aplicabilidade

Este método tem como objetivo avaliar as características da aplicabilidade de um revestimento sobre um substrato e é realizado de acordo com a Norma de referência NP 1886:1982. O substrato em uso varia com o tipo de revestimento que está a ser testado, enquanto que os esmaltes são aplicados numa placa de madeira com trincha, as tintas de interior/exterior, interior mate e acetinada são aplicadas sobre uma placa de *ésterboard* com rolo. São aplicadas 3 demãos de revestimento sobre a placa, com um espaçamento de 24 horas entre cada demão, e no caso dos esmaltes realiza-se uma lixagem da placa com uma lixa fina nº320 entre as demãos.

A aplicabilidade é avaliada de acordo com a facilidade de espalhamento e o resultado é apresentado de acordo com a escala qualitativa: boa, razoável ou má. O aspeto de aplicação é avaliado pelo aparecimento de bolhas de ar ou salpicos e pela cobertura, de acordo com uma escala que vai de 0 a 5, onde 0 é um valor ótimo e 5 é um valor péssimo.

Lacagem

A avaliação da lacagem de um revestimento indica a capacidade que este tem para nivelar quaisquer irregularidades de superfície que possam surgir aquando da aplicação de um filme. O método é executado de acordo com a Norma de Referência ISSO 4628:1982 e recorre a um aplicador em espiral com espessura de 100 μm , no caso da tinta acetinada e do esmalte aquoso, ou com uma espessura de 200 μm , no caso das tintas de interior/exterior e interior mate.



Figura 4.8- Aplicador em espiral de 200 e 100 μm .

A classificação da lacagem é realizada 24 horas após a aplicação do filme e é efetuada através de uma escala que vai de 0 a 5, em que 0 corresponde a uma superfície sem qualquer irregularidade e 5 corresponde a uma superfície com irregularidades acentuadas.

Parâmetros CIELab

A cor é uma percepção visual que provém da absorção e reflexão de determinados comprimentos de ondas luminosas/eletromagnéticas quando estas entram em contacto com objetos e são absorvidas pelo olho humano. Por outras palavras, as cores que observamos são fenómenos físico-químicos, em que as sensações produzidas por ondas de energia radiante estimulam o olho humano e são interpretadas pelo nosso cérebro.

Como a cor é algo subjetivo, depende de diversos fatores, foi criado o espaço cromático CIE, em que as cores são determinadas através de coordenadas cromáticas. O espaço CIELab, representado na figura 4.9, é uma versão simplificada do espaço Adams-Nickerson em que cada cor é caracterizada por três coordenadas e o conjunto de todas as cores é representada no espaço.

De acordo com este sistema:

- L^* representa a medida da luminosidade, e pode variar de 0 (preto perfeito) até 100 (branco perfeito);
- a^* representa o eixo vermelho-verde, no qual quanto mais positivo for o valor mais avermelhada é a tonalidade e quando mais negativo mais esverdeada;
- b^* representa o eixo amarelo-azul, no qual quanto mais positivo for o valor mais amarelada vai ser a tonalidade e quanto mais negativo mais azulada.

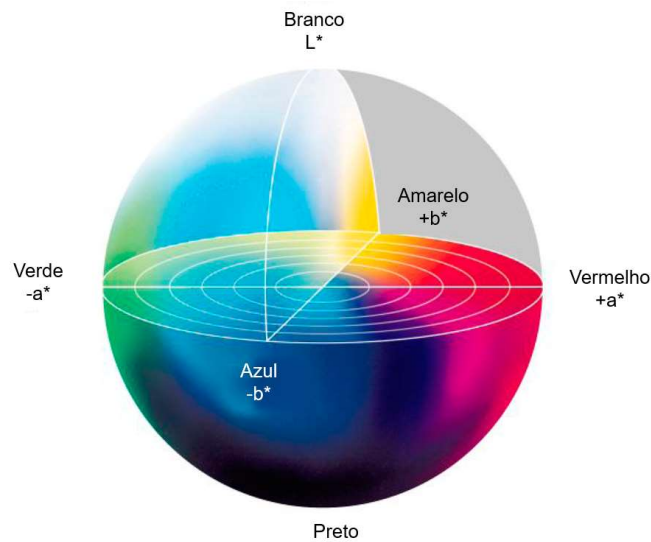


Figura 4.9- Espaço CIELab.

O método é executado de acordo com as Normas de Referência ISO 7724-1:1984, ISO 7724-2:1984 e ISO 7724-3:1984. Para a sua realização recorre-se a uma placa de vidro onde é aplicado um filme de revestimento com uma espessura húmida de 300 μm , que é colocado a secar durante 24 horas na sala climatizada. Após o tempo de secagem a placa é avaliada com a ajuda de um espectrofotómetro, cujas leituras são os resultados finais expressos em unidades arbitrárias (u.a.).



Figura 4.10- Espectrofotómetro UV-Vis.

Brilho Especular

O brilho especular corresponde ao valor obtido quando uma luz incide num determinado ângulo e é refletida pela superfície do revestimento. O método é executado de acordo com a Norma de Referência NP EN ISO 2813:2001.

O brilho especular é avaliado por um medidor de brilho em três ângulos de incidência diferentes (20°, 60° e 85°), sobre um filme de 300 μm , previamente seco durante um período de 24 horas na sala de temperatura e humidade controladas.



Figura 4.11- Aparelho de medição de brilho.

O ensaio é realizado em triplicado, o resultado é dado pela média das leituras efetuadas e expresso em unidades de brilho (u.b.).

Razão de Contraste e Espessura do Filme Seco

A razão de contraste indica o poder de cobertura de um revestimento e é determinada com um espectrofotómetro através do quociente entre a luz refletida na zona preta e na zona branca de uma carta de contraste. O método é executado de acordo com a Norma de Referência NP 4470:2001.

Para a realização do ensaio, é aplicado um filme com uma espessura húmida de 100 μm sobre uma folha de contraste, que é deixado a secar durante 24 h na sala de temperatura e humidade controladas. Após o tempo de secagem recorre-se ao espectrofotómetro que realiza três medições na zona preta da carta de contraste e três medições na zona branca. O resultado é dado pela média das leituras e expresso em percentagem.



Figura 4.12- Carta de contraste.

A espessura do filme seco é medida através do método de contacto direto com um medidor de espessura. São efetuadas três leituras em três zonas diferentes da carta para uma maior precisão, e o resultado final é dado pela subtração da espessura da carta de contraste à média das leituras.



Figura 4.13- Medidor de espessura.

Fissuração a Espessuras Elevadas (*Mud-Cracking*)

A resistência à fissuração a espessuras elevadas tem como objetivo avaliar a capacidade que o revestimento apresenta para, quando aplicado em espessuras que podem ir dos 800 aos 2000 μm , não fissurar. O método é executado de acordo com a Norma de Referência NP 4378:1999.

A avaliação do *mud-cracking* é efetuada com a ajuda de um bloco metálico *eier Gauge*. Na zona mais funda do *Meier Gauge* é aplicada uma determinada camada de revestimento que é posteriormente espalhada, com a ajuda de uma rasoira, para a zona menos funda do bloco até que este se encontre totalmente coberto com um filme de revestimento. O bloco metálico é deixado a secar durante 24 horas na sala de temperatura e humidade controlada.



Figura 4.14- Bloco metálico Meier Gauge e rasoira.

O resultado é dado em micrómetros e corresponde ao local do filme onde aparece a primeira fissuração da película, analisando o filme da parte menos densa para a parte mais densa (espessura do filme húmido). Também deve ser registada a espessura do filme seco, medida com a ajuda de um aparelho de medição de espessura, que é colocado longitudinalmente sobre o bloco.

Resistência à Esfrega Húmida

A resistência à esfrega húmida de revestimentos está dividida em duas secções, a resistência expressa em ciclos (DIN) e a resistência expressa em perda de espessura (ISO). O método da resistência à esfrega húmida em ciclos é executado de acordo com a Norma de Referência NP 4378:1999 e o método da resistência à esfrega húmida em perda de espessura é executado de acordo com a Norma de Referência NP ISO 11998:2003.

A determinação da resistência à esfrega húmida em ciclos requer uma folha Leneta onde é aplicado um com uma espessura húmida de 300 μm , que é colocado a secar durante 4 horas na sala de temperatura e humidade controladas seguidas de 16 horas numa estufa a 50°C.

Após o tempo de secagem, o filme é colocado no aparelho sobre uma placa de vidro e sob uma escova de pelo de búfalo previamente calibrada e a receber um caudal de solução de dodecilbenzenosulfonato de sódio a 0,25%, em forma de gotas, de aproximadamente 1 ml/min. O aparelho de esfrega é desligado quando na zona central de comprimento da folha de Leneta foram visíveis três listas pretas contínuas com 10 cm de comprimento e 2-3 mm de largura.

O resultado é expresso em ciclos, e, se ao fim de 5000 ciclos não ocorrer desgaste, o revestimento deve ser considerado resistente à esfrega, caso contrário deve ser registado o número de ciclos que o revestimento aguentou até as listas pretas ficarem visíveis.



Figura 4.15- Escova de pelo de búfalo.

A determinação da resistência à esfrega húmida em perda de espessura requer duas folhas Leneta onde são aplicados três filmes com uma espessura húmida de 400 μm , que são colocados a secar durante 3 dias numa estufa a 40°C. Após o tempo de secagem as folhas são cortadas ao meio, no sentido

longitudinal, separando os filmes, e pesadas na balança analítica. Posteriormente, corta-se um esfregão com 90 mm x 39 mm e coloca-se a folha Leneta com o revestimento centrada no aparelho, sobre a placa de vidro, e espalha-se cerca de 10 ml de uma solução de dodecilbenzenosulfonato de sódio a 0,25% com uma trincha macia sobre a superfície revestida. A solução deve estar em contacto durante um minuto com o revestimento, enquanto que o esfregão também é saturado na mesma solução até ficar com uma massa final de 3,5 a 4,5 g. Finalmente o esfregão é colocado no suporte, em contacto com o revestimento, e o aparelho é calibrado para realizar 200 ciclos, ao fim dos quais cessa o movimento.



Figura 4.16- Esfregão com 90 mm x 39 mm.

As folhas Leneta são colocadas a secar durante 2 dias na estufa a 50°C, ao fim dos quais voltam a ser pesadas e o comprimento da esfrega é medido, permitindo o cálculo da perda de espessura. A avaliação é realizada de acordo com a seguinte tabela:

Tabela 4.3- Avaliação da perda de espessura de acordo classes.

CLASSE	PERDA DE ESPESSURA
200 Ciclos de Esfrega	
Classe 1	< 5 μm
Classe 2	< 20 μm
Classe 3	< 70 μm
40 Ciclos de Esfrega	
Classe 4	< 70 μm
Classe 5	\geq 70 μm

Dureza Pendular de König

Um determinado grau de dureza é um requisito muito importante para um revestimento, isto é, a dureza de um filme reflete-se na resistência que este vai apresentar relativamente a pressões e fricções que lhe sejam causadas, e que podem deteriorar irreversivelmente o revestimento.

O método é realizado de acordo com a Norma de Referência EN ISO 1522:2006, com a ajuda do Pêndulo de Dureza de König, representado na figura 4.18, que é constituído por um pêndulo que suporta duas bolas de ágata. Uma placa revestida com o revestimento a testar, é colocada no prato debaixo do pêndulo e a plataforma é elevada até o atingir e este ficar em suspenso. O pêndulo é colocado na amplitude

inicial, igual a 6° , e é solto dando início à contagem automática das oscilações. As oscilações continuam até ser atingida a amplitude final, igual a 3° , e o número total de oscilações necessárias à amortização é registado. A dureza pendular é obtida através da multiplicação da média do número de oscilações dos três ensaios realizados à placa de vidro, pelo fator 1,437, correspondente ao período de tempo de cada oscilação, e o resultado é expresso em segundos.



Figura 4.17- Aparelho de medição da dureza.

A amostra a utilizar neste método é uma placa de vidro sobre a qual é aplicado um revestimento de espessura húmida de $100\ \mu\text{m}$, que é colocada a secar durante 24 horas na sala de temperatura e humidade controladas. O ensaio é efetuado após 1, 2, 3, 7 e 14 dias de secagem na mesma sala.

4.4.2. Propriedades Elastoméricas

Alongamento à Rutura e Resistência à Tração

Este método tem como objetivo estudar as características elastoméricas de revestimentos através da determinação da sua percentagem de alongamento à rutura e da sua resistência à tração. O alongamento é definido como o aumento percentual do comprimento do filme sob tração no momento da rutura, enquanto que a resistência à tração é calculada pela carga aplicada por unidade de área no momento da rutura. O método é realizado de acordo com a Norma de Referência ASTM D 2370:1998.

Para a realização deste método são aplicados dois filmes com uma espessura húmida de $400\ \mu\text{m}$ sobre um vidro forrado a Teflon. Os filmes são armazenados na sala de temperatura e humidade controlada onde vão secar durante 7 dias. Se possível, 48 horas após a sua aplicação deve proceder-se ao seu destacamento do vidro e proceder à sua viragem diariamente até perfazer o número total de dias de

secagem. Passados os 7 dias, os filmes são cortados em 5 provetes de 1,5 cm x 6 cm com a ajuda de uma prensa retangular e com um micrómetro é medida a sua espessura em 3 pontos distintos.

As extremidades do provete são fixas às garras superiores e inferiores de um tensiómetro, num eixo longitudinal, com especial cuidado para que o provete não fique sob pressão. Seguidamente a amostra é identificado, o teste é selecionado e o tensiómetro opera até que o provete se rasgue. Com os dados fornecidos pelo teste calcula-se a percentagem de alongamento à rutura através da seguinte equação:

$$PA(\%) = \frac{A}{2,5} \times 100 \quad (4.3)$$

em que A é o alongamento à rutura do provete (cm).

A resistência à tração pode ser obtida pela seguinte equação:

$$RT(MPa) = \frac{F_{Máx}}{L \times E} \quad (4.4)$$

Em que $F_{Máx}$ é a força de tração máxima registada no momento da rutura do provete (N), L é a largura do provete (mm) e E é a espessura do provete (mm).

4.3.3. Propriedades de Superfície

Resistência ao Empilhamento (*Blocking*)

A resistência ao empilhamento pode ser definida como a capacidade que duas superfícies pintadas com o mesmo tipo de revestimento têm para não aderir uma à outra, quando são colocadas em contacto ou lhes é aplicado algum tipo de pressão. O método é realizado de acordo com a Norma de Referência NP EN ISO 4633:1995.

Para a preparação deste teste é aplicado um filme de revestimento de espessura húmida de 60 μm , com um aplicador em espiral, sobre uma folha de cartolina. O filme é colocado na sala de temperatura e humidade controladas onde fica a secar durante um período de 24 horas. Após o período de secagem colam-se 10 lâminas de vidro, previamente preparadas com fita adesiva de dupla face, no verso da cartolina e com a ajuda de um xizato corta-se o excedente de cartolina à volta de cada lâmina. É importante que todas as lâminas sejam coladas com a mesma direção relativamente aos sulcos resultantes da lacagem do aplicador em espiral.

Seguidamente, num suporte apropriado, procede-se ao empilhamento das lâminas aos pares com as faces revestidas sobrepostas, de modo a obter-se um ângulo de 90°. Sobre os provetes empilhados é colocado um pistão de aço de 1 kg que permanece a exercer pressão durante 1 hora.

Num suporte vertical coloca-se no topo uma ampola preenchida com água e na base o aparelho de ensaio de empilhamento, de acordo com a figura 4.19. É importante que o pistão de madeira fique centrado no suporte de madeira e que a lâmina superior do provete fique apoiada no suporte de madeira inferior. Sobre o pistão colocar um copo com uma capacidade igual à da ampola e abrir a torneira, deixando a água correr da ampola para o copo, até que o peso empregue no pistão faça com que as lâminas se separem.

Finalmente, pesa-se o copo com o seu conteúdo em água, o pistão e o suporte superior de madeira. O teste é realizado em quintuplicado.



Figura 4.18- Ensaio de resistência ao empilhamento.

O resultado da resistência ao empilhamento é expresso em g/cm^2 e pode ser calculado a partir da expressão seguinte:

$$\text{Blocking} = \frac{P_T}{A} \quad (4.5)$$

em que P_T é o peso total do copo com a água adicionada, do pistão de madeira e do suporte superior de madeira (g) e A é a área de contacto entre os filmes de revestimento, que é igual a $6,76 \text{ cm}^2$.

4.3.5. Propriedades após Envelhecimento

Envelhecimento Artificial Acelerado em QUV (672 horas)

O envelhecimento artificial em QUV tem como objetivo simular o comportamento dos revestimentos no exterior por um período indefinido de tempo, através da avaliação da resistência e das alterações provocados no revestimento após a sua exposição a um determinado número de ciclos de raios ultravioletas e de condensação. O método é realizado de acordo com a Norma de Referência NP ISO 11507:1999.

Para a resistência à exposição a raios UV, no caso particular dos revestimentos a testar nesta dissertação, devem ser aplicados dois filmes de revestimento com $300 \mu\text{m}$ de espessura húmida sobre suas placas de alumínio, que são colocadas a secar numa sala de temperatura e humidade controladas durante 7 dias. Após o período de secagem, coloca-se uma das placas verticalmente na câmara QUV, onde vai permanecer durante 28 dias, e a outra placa permanece na sala climatizada, para posterior comparação visual. A câmara QUV opera em ciclos, iniciando com um período de 4 horas de ultravioleta a cerca de 60°C e passando por outro período de 4 horas de condensação a aproximadamente 45°C .

Posteriormente, passados os 84 ciclos de funcionamento do QUV, retiramos a placa de alumínio da câmara e determinamos a variação de cor, relativamente à placa que ficou armazenada na sala climatizada, assim como o brilho. É ainda importante, verificar se existe qualquer tipo de alterações de superfície (fissuração, gizamento, empolamento, crateras e bolha de ar) comparativamente à placa que ficou na sala climatizada.

Relativamente aos resultados finais, são constituídos pelos dados das leituras efetuadas pelo espectrofotómetro para o amarelecimento (Δb) e para a variação de cor (ΔE), ambos expressos em unidades arbitrárias (u.a.), pela média das leituras feitas para o brilho especular, expresso em unidades de brilho (u_b) e ainda pelo aparecimento de defeitos de superfície, avaliados de 0 (ótimo) a 5 (péssimo).

CAPÍTULO 5 - DISCUSSÃO E APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS

Neste capítulo estão expostos os resultados obtidos a partir do trabalho experimental realizado, assim como uma discussão dos mesmos. O capítulo encontra-se organizado por grupos de tintas, começando com os esmaltes aquosos, que apresentam menor CPV, e acabando nas tintas interiores mate, que apresentam maior CPV. Devido à confidencialidade desta dissertação, os diversos componentes presentes nas formulações encontram-se codificados e a sua descodificação encontra-se no Anexo Confidencial.

5.1. Esmaltes Aquosos

Os esmaltes aquosos encontram-se divididos em quatro secções, nas quais estão explicitadas as formulações que foram produzidas, assim como as propriedades do produto tal qual e de produto aplicado que as caracterizam. Na tabela 5.1 é possível observar o perfil de ensaios que foi aplicado às amostras.

Tabela 5.1- Perfil de ensaios aplicado aos esmaltes aquosos.

PROPRIEDADE PRODUTO TAL QUAL
Resíduo Sólido
Viscosidade ICI Cone&Placa Stomer Brookfield
pH
Densidade
PVC
PROPRIEDADES GERAIS
Aplicabilidade
Aspeto de Aplicação
Lacagem
Parâmetros CIELab
Brilho
Dureza Pendular de König
PROPRIEDADES ELASTOMÉRICAS
Alongamento à Rutura
Resistência à Tração
PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE
Resistência ao Empilhamento
PROPRIEDADES APÓS ENVELHECIMENTO
Envelhecimento em QUV (672 horas)

A **primeira secção** tem início na formulação original (ED01), a partir da qual foram apuradas as características a otimizar: resistência ao empilhamento. Devido à temperatura mínima de formação de filme (TMFF) do ligante, foi criada uma segunda formulação (ED02), com maior quantidade de coalescente, para tentar obter uma melhor coalescência do filme. Esta alteração levou a um aumento de viscosidade, que foi ajustado na terceira formulação (ED03).

Na **segunda secção** houve um foco na otimização da resistência ao empilhamento, com a formulação de três revestimentos. Nas duas primeiras formulações apresentadas (ED04 e ED05) foi introduzido um aditivo anti-blocking em diferentes quantidades, que teve um efeito negativo ao nível do brilho, pelo que se optou pela sua substituição por um novo aditivo anti-blocking (ED06), que permitiu verificar que que o aumento da resistência ao empilhamento está muitas vezes associado à diminuição do brilho do filme.

Na **terceira secção**, após a melhoria da resistência ao empilhamento conseguida a partir das formulações previamente referidas, formularam-se três novos revestimentos (ED07, ED08 e ED09) que tiveram como objetivo a otimização do brilho das formulações descritas na segunda secção. Nestas formulações foi realizado um jogo de adição com coalescentes, em que se varia a sua quantidade assim o local de entrada no processo de produção dos revestimentos.

Na **quarta secção** está descrito o comportamento dos esmaltes escolhidos, após 672 horas numa câmara QUV.

1ª Secção – Ajuste do Coalescente e da Viscosidade

Na tabela 5.2 estão apresentadas as formulações ED01, ED02 e ED03. É importante referir que a adição ou a subtração da quantidade de qualquer componente da formulação foi seguida de um ajuste na quantidade de água para que o revestimento fosse formulado para um total de 100%(m/m).

A **formulação ED01** é a formulação original, a partir da qual foram efetuadas todas as alterações que se seguiram.

Na **formulação ED02** aumentou-se a percentagem de coalescente propano-1,2-diol no sentido de diminuir a TMFF e promover a coalescência das partículas de ligante, para a produção de um filme mais homogéneo. O coalescente em causa é um coalescente hidrofílico que atua nas interfaces das partículas poliméricas no sentido de amolecer as partículas de latex para acomodar a deformação das partículas e a interdifusão do polímero durante a formação do filme.

Na **formulação ED03** procurou-se ajustar a quantidade de espessante, de modo a diminuir a viscosidade obtida na formulação ED02 e otimizar todas as propriedades que foram afetadas negativamente pela variação da reologia. O modificador reológico em causa é um espessante associativo de poliuretano (HEUR) não iónico e de baixo peso molecular. As moléculas de HEUR são geralmente constituídas por segmentos terminais hidrofóbicos, alguns segmentos hidrofílicos e grupos de uretano. O mecanismo de espessamento ocorre através da adsorção dos segmentos hidrofóbicos do espessante na superfície das partículas de ligante e, dependentemente das características superficiais, na superfície das partículas sólidas de pigmento e cargas. Como as moléculas de poliuretano têm 2 segmentos hidrofóbicos, cada um deles

pode unir-se a uma partícula polimérica, conectando-as e formando uma rede tridimensional que resulta na imobilização da fase aquosa o que leva ao aumento da viscosidade [44].

Tabela 5.2- Formulação dos esmaltes aquosos ED01, ED02 e ED03.

COMPONENTE	ED01 (%(m/m))	ED02 (%(m/m))	ED03 (%(m/m))
Água	9,16	7,66	7,86
Agente Dispersante A (copolímero acrílico aniônico)	0,65	0,65	0,65
Conservante A (mistura aquosa de isotiazolinona e dimetanol dioxietileno)	0,20	0,20	0,20
Agente Anti-espuma A (emulsão aquosa de copolímero de polissiloxano com sílica hidrofóbica)	0,03	0,03	0,03
Coalescente A (propano-1,2-diol)	2,00	3,50	3,50
Pigmento Branco A (dióxido de titânio - rutilo)	21,00	21,00	21,00
Agente Neutralizante A (solução a 10% de hidróxido de sódio)	0,60	0,60	0,60
Dispersão Aquosa Polimérica (a cerca de 42%)	64,00	64,00	64,00
Coalescente B (2,2,4-trimetil-1,3-monoisobutirato de pentanodiol)	1,50	1,50	1,50
Espessante A (copolímero não iônico de uretano)	0,86	0,86	0,66
TOTAL	100,00	100,00	100,00

Na tabela 5.3 apresentam-se os valores obtidos relativamente às propriedades do produto tal qual para os diferentes esmaltes.

Tabela 5.3- Propriedades do produto tal qual das formulações ED01, ED02 e ED03.

CARACTERÍSTICA	ED01	ED02	ED03
Resíduo sólido (%)	49,5	50,8	50,8
Viscosidade ICI Cone&Placa (P)	1,4	5,2	3,2
Viscosidade Stormer (KU)	103	111	99
Viscosidade Brookfield (mPa.s)	4300	5700	3500
pH	8,7	8,6	8,4
Densidade a 23°C	1,226	1,245	1,244
CPV (%)	16,1	16,1	16,1
COV (g/dm³)	24,8	43,2	43,2

A percentagem de resíduo sólido, isto é, a percentagem de componentes não voláteis, mantêm-se praticamente constantes em todas as formulações em estudo. O ligeiro aumento que se observou na ED02

e ED03 poderá ser derivado dos ajustes realizados nas formulações ao nível da quantidade de água, cuja percentagem mássica diminuiu de 9,16%(m/m) para 7,66%(m/m) na ED02 e para 7,86%(m/m) na formulação ED03.

O pH tem um grande efeito em várias propriedades do revestimento e as tintas de base aquosa devem ser formuladas para um pH que pode variar entre 7,5 e 9,0 [45], pelo que não devem existir problemas na estabilidade dos esmaltes.

Os valores de CPV não sofrem nenhuma alteração, relativamente à formulação original, o que era esperado visto não se ter alterado a percentagem mássica de ligante nem a de pigmento. Estes valores encontram-se dentro do intervalo pretendido para esmaltes, referido no Capítulo 1, permitindo assim a formação de um filme fechado e com elevados níveis de brilho.

Relativamente à análise dos compostos orgânicos voláteis (COVs), é interessante verificar qual a influência da adição de uma maior quantidade de coalescente A. Os coalescentes são dos poucos componentes dos revestimentos que contribuem para o aumento das COVs, assim no esmalte ED02 verifica-se que a adição de mais 1,50 % (m/m) do coalescente A provocou um aumento em cerca de 74% relativamente ao valor original deste parâmetro. Este valor, tal como o do ED01, continua a encontrar-se dentro do limite máximo de COVs para este tipo de revestimentos, que é igual a 100 g/dm³, de acordo com a Diretiva Europeia 2004/42/EC.

A análise das viscosidades revela que o aumento da percentagem mássica de coalescente A tem uma elevada influência na reologia dos esmaltes. É possível observar que o aumento do propano-1,2-diol em 1,5%(m/m) provoca: um aumento em 140% da viscosidade ICI Cone&Placa, que se reflete numa maior resistência do fluxo da trincha durante a pintura; um aumento da viscosidade Stormer para valores fora da gama aceitável para esmaltes aquosos (não existem valores padronizados, no entanto os profissionais na área indicam que os valores devem estar numa gama entre 80-100 KU), levando a uma maior dificuldade de agitação do revestimento na lata; e um aumento em quase 1000 mPa.s da viscosidade de Brookfield, que pode resultar num pobre nivelamento da superfície da tinta após a aplicação com trincha.

De acordo com estudos realizados relativamente à influência dos coalescentes nos revestimentos aquosos [45], o aumento da percentagem mássica de coalescentes pode resultar no aumento da viscosidade do revestimento devido ao inchaço das partículas poliméricas (aumento do tamanho médio de partícula) resultante da partição do coalescente na fase polimérica.

Os espessantes são utilizados nos revestimentos com o objetivo de atingir determinadas propriedades reológicas, propriedades estas que são afetadas por todos os principais componentes: ligante, pigmentos, solvente e aditivos. Como várias características de aplicação e do filme são determinadas pelo ajuste da viscosidade (fluxo, nivelamento, facilidade de espalhamento, espessura do filme e opacidade) é de elevada importância fazer uma análise a este parâmetro [46].

Na formulação ED03, com o ajuste do espessante os valores observados para as três viscosidades testadas atingem níveis aceitáveis, excetuando a viscosidade ICI Cone&Placa cujo valor, apesar de ter diminuído em quase 50%, ainda se encontra ligeiramente elevado, indicando alguma resistência ao fluxo da

trincha durante o processo de pintura. Pode-se afirmar que o espessante A contribui para toda a gama de tensões de corte dos esmaltes.

Posteriormente, foi realizada uma análise às propriedades gerais das formulações, representada na tabela 5.4 e nas figuras 5.1 e 5.2. Todos os esmaltes apresentam uma boa aplicabilidade, e, no que diz respeito ao aspeto de aplicação, é possível verificar a ocorrência de diversos defeitos, essencialmente centrados no aparecimento de microespumas e de bolhas de ar. A lacagem, devido à elevada viscosidade de Brookfield, atinge os piores valores no esmalte ED02 revelando o aparecimento de algumas marcas deixadas pela aplicação com trincha. De notar que os parâmetros CIELab não sofrem alterações evidentes nas formulações, isto é, as propriedades óticas mantêm-se.

Tabela 5.4- Propriedades gerais das formulações ED01, ED02 e ED03.

CARACTERÍSTICA	ED01	ED02	ED03
Aplicabilidade (B – boa; R- razoável; M – má)	B	B	B
Aspeto da aplicação (0– ótimo; 5- péssimo)			
Lacagem	0-1	1	0-1
Microespumas	0-1	1	0-1
Bolhas de ar	1	1-2	1
Corpo	0-1	0-1	0-1
Lacagem	0	0	0
Parâmetros CIELab			
L	98,16	98,03	97,90
a	-0,99	-1,00	-1,01
b	1,53	1,26	1,21
Razão de contraste (%)	94,08	95,55	94,59
Espessura filme seco (μm)	16	21	22

A razão de contraste, característica que equivale ao poder de cobertura do filme, apresenta valores elevados para os três esmaltes, sem que exista uma grande variação entre os valores, apresentando-se na ordem dos $95 \pm 1\%$.

Consideradas tintas de alto brilho, é de extrema importância verificar os efeitos que qualquer tipo de alterações na formulação dos esmaltes tem nesta propriedade. De acordo com a Norma Portuguesa 4378:1999, o brilho especular deve ser medido nos ângulos de 20° e 60° e, para serem considerados como brilhantes, os esmaltes, devem apresentar um brilho superior ou igual a 60 u.b. a 60° .

Na figura 5.1 é possível verificar que a adição de uma maior quantidade do coalescente A (ED02), permite, como era previsto, a obtenção de um filme com maior homogeneidade, o que resulta numa maior reflexão da luz e como consequência num maior brilho. A diminuição do espessante (ED03) tem um efeito interessante no brilho, que diminui nos ângulos de 20° e 60° , comparativamente a ED02. Verifica-se a

existência de uma relação entre o brilho e a quantidade de espessante, na qual a diminuição da percentagem mássica de espessante na formulação está associada à diminuição dos níveis de brilho, o que não era esperado, tendo em conta que a diminuição da quantidade de espessante permitiu a obtenção de uma melhor lacagem, o que de acordo com o raciocínio acima referido devia permitir a obtenção de um filme mais uniforme e consequentemente de maiores níveis de brilho.

Apesar da diminuição do brilho nos ângulos de incidência no esmalte ED03, ambos os esmaltes apresentam brilhos superiores a 60 u.b. no ângulo de 60°, pelo que podem ser considerados brilhantes.

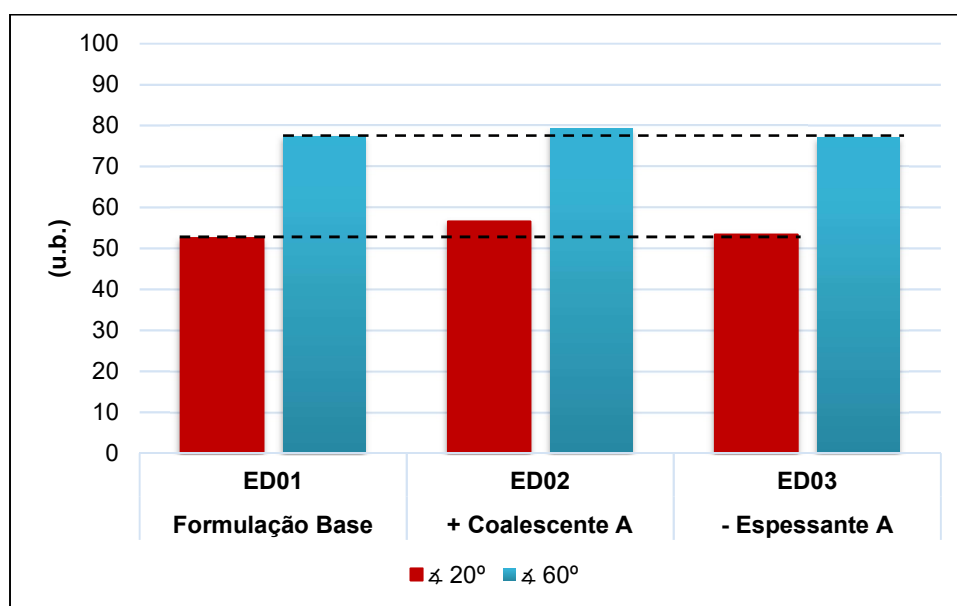


Figura 5.1-Brilho especular das formulações ED01, ED02 e ED03.

A dureza da película seca é outro parâmetro afetado pelas alterações realizadas nas formulações. Como é possível observar na figura 5.2, as durezas apresentam um perfil crescente e contínuo ao longo dos diversos dias após a secagem, com os maiores valores a serem atingidos na formulação ED03.

Investigadores descobriram que a adição de coalescentes hidrofílicos em revestimentos à base de água produz filmes mais duros do que a adição de coalescentes hidrofóbicos [47]. Este facto em conjunto com a maior homogeneidade do filme seco obtida após o aumento do coalescente e otimizada com o ajuste das viscosidades, permite justificar os níveis de dureza obtidos nestas formulações. Isto é, enquanto que na formulação ED02 o aumento do propano-1,2-diol permite a criação de um filme mais homogêneo relativamente à formulação inicial, na formulação ED03 esse mesmo filme é otimizado com melhores valores de lacagem. A homogeneidade do filme e a melhor lacagem, permitem a diminuição do atrito na superfície do filme que entra em contacto com as esferas metálicas que estão ligadas ao pêndulo onde são medidas as oscilações. O menor atrito permite que o pêndulo perfaça um maior número de oscilações, indicando que ambas as formulações conferem às amostras uma maior proteção do substrato contra riscos permanentes e choques mecânicos.

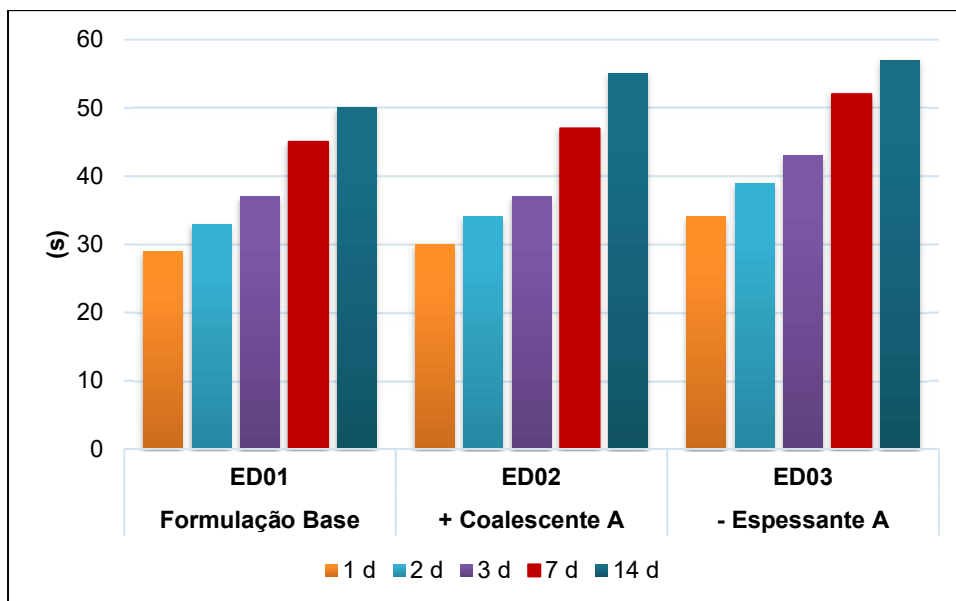


Figura 5.2- Dureza Pendular König das formulações ED01, ED02 e ED03.

A fim de avaliar a pegajosidade e a elasticidade dos revestimentos, efetuou-se uma análise à resistência ao empilhamento, alongamento à rutura e resistência à tração, cujos resultados se encontram nas figuras 5.3 e 5.4.

A resistência ao empilhamento é uma das principais propriedades que um esmalte deve apresentar. Esta traduz-se na pressão que é necessária efetuar para separar duas superfícies pintadas com o mesmo revestimento, após estas serem submetidas a um contacto direto durante 1 hora. Na figura 5.3 é possível observar os resultados obtidos para a resistência ao empilhamento.

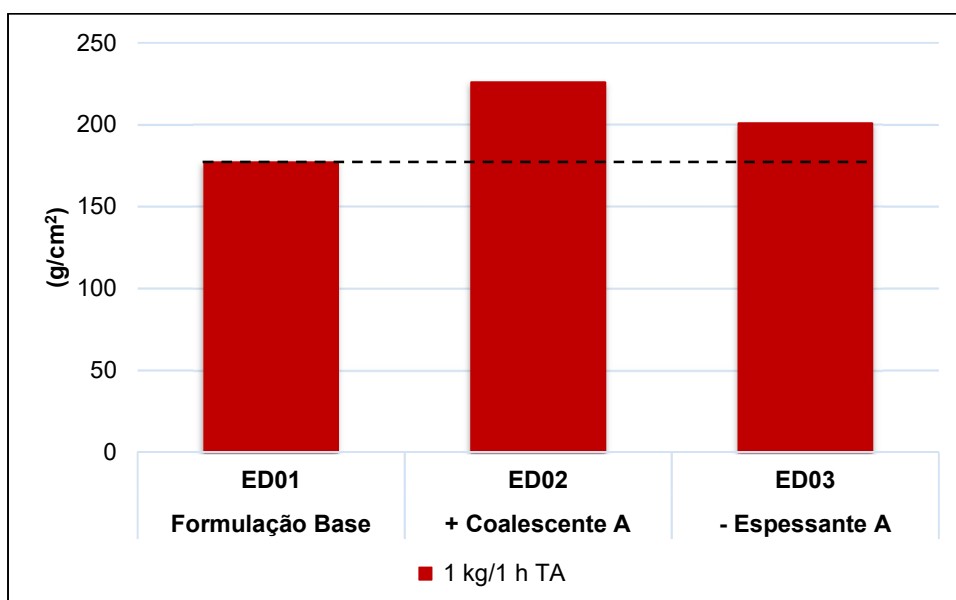


Figura 5.3- Resistência ao empilhamento das formulações ED01, ED02 e ED03.

A resistência ao empilhamento diminui, ou seja, o *blocking* aumenta, nos esmaltes ED02 e ED03 relativamente à formulação original. O aumento da percentagem mássica de propano-1,2-diol, um coalescente que tem na sua constituição glicóis que favorecem a criação de uma superfície com maior

pegajosidade no filme, pois migram para a superfície do mesmo aquando da secagem e, ao contrário, de outros compostos voláteis apresentam uma baixa taxa de evaporação, permanecendo mais tempo na superfície do filme, contribui para o aumento do *blocking*. No entanto, no esmalte ED03 é possível verificar uma pequena diminuição do *blocking* com a diminuição do espessante, fazendo supor que este também tem na sua composição um constituinte que contribuiu para o aumento da pegajosidade do filme.

O alongamento à rutura procura determinar a elasticidade da película seca de tinta, permitindo prever o comportamento desta aquando da contração e dilatação do substrato. O alongamento à rutura e a resistência à tração são propriedades inversamente proporcionais, isto é, quanto maior for o alongamento, menor deverá ser a resistência à tração.

O propano-1,2-diol, para além de ser utilizado como coalescente, é conhecido com um plastificante cuja função é aumentar o volume livre entre as cadeias poliméricas, o que resulta numa maior mobilidade da cadeia e conseqüentemente numa maior flexibilidade do filme [48]. Devido a este facto é esperado que nas formulações ED02 e ED03, nas quais se aumentou a quantidade de coalescente A, se verifique um aumento da percentagem de alongamento, e uma conseqüente diminuição da resistência à tração.

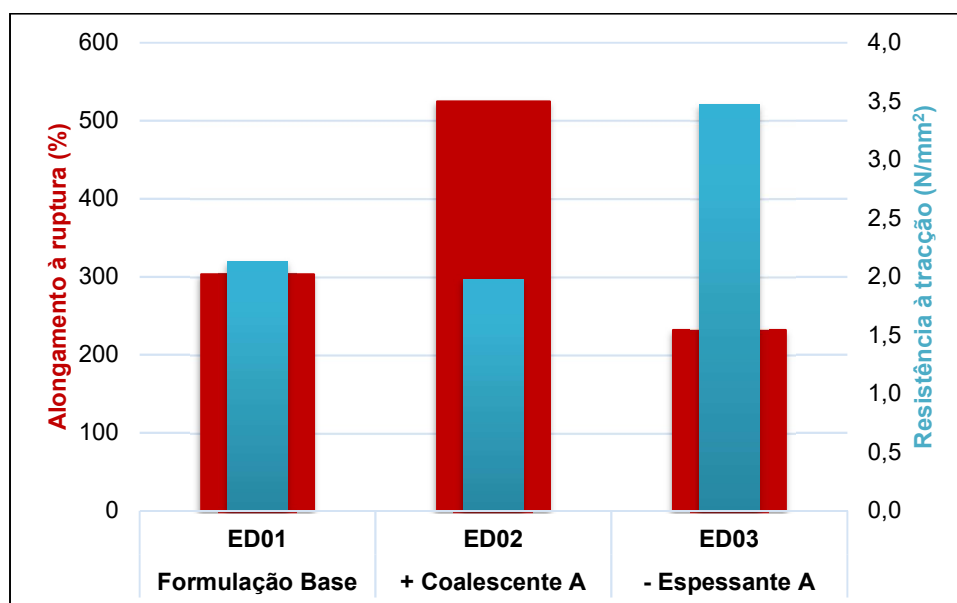


Figura 5.4- Propriedades Elastoméricas das formulações ED01, ED02 e ED03.

A análise dos resultados demonstrou que o esmalte ED02 segue o comportamento esperado, com a percentagem de alongamento a chegar a valores que podem ser considerados potencialmente elevados demais, e com uma ligeira diminuição da resistência à tração, indicando uma elevada flexibilidade do filme. O esmalte ED03 apresenta um comportamento ao contrário do que era esperado, isto é, a diminuição do espessante A levou a uma diminuição brusca da percentagem de alongamento, para valores inferiores aos obtidos na formulação original, e um aumento acentuado da resistência à tração.

Em suma, os resultados obtidos permitem concluir que a **formulação ED03 será a nova base para as formulações nas próximas secções**, onde vai ser otimizada a resistência ao empilhamento.

2ª Secção – Aumento da Resistência ao Empilhamento

As três formulações apresentadas nesta secção tiveram como objetivo específico aumentar a resistência ao empilhamento. Todas as formulações apresentadas na tabela 5.5 têm como base o esmalte ED03 e, como tal, todas as comparações apresentadas nas figuras desta secção são realizadas em relação a esta formulação. As quantidades utilizadas destes aditivos estão de acordo com as quantidades referenciadas nas fichas técnicas fornecidas pelos fabricantes.

Tabela 5.5- Formulação dos esmaltes aquosos ED03, ED04, ED05 e ED06.

COMPONENTE	ED03 (%(m/m))	ED04 (%(m/m))	ED05 (%(m/m))	ED06 (%(m/m))
Água	7,86	6,86	5,86	6,86
Agente Dispersante A (copolímero acrílico aniónico)	0,65	0,65	0,65	0,65
Conservante A (mistura aquosa de isotiazolinona e dimetanol dioxietileno)	0,20	0,20	0,20	0,20
Agente Anti-espuma A (emulsão aquosa de copolímero de polissiloxano com sílica hidrofóbica)	0,03	0,03	0,03	0,03
Coalescente A (propano-1,2-diol)	3,50	3,50	3,50	3,50
Pigmento Branco A (dióxido de titânio - rutilo)	21,00	21,00	21,00	21,00
Agente Neutralizante A (solução a 10% de hidróxido de sódio)	0,60	0,60	0,60	0,60
Dispersão Aquosa Polimérica (a cerca de 42%)	64,00	64,00	64,00	64,00
Agente Anti-blocking A (nanopartículas inorgânicas com óxido de zinco)	-	1,00	2,00	-
Coalescente B (2,2,4-trimetil-1,3-monoisobutirato de pentanodiol)	1,50	1,50	1,50	1,50
Espessante A (copolímero não iónico de uretano)	0,66	0,66	0,66	0,66
Agente Anti-blockig B (emulsão de um polissiloxano modificado com resina de silicone)	-	-	-	1,00
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00

Na **formulação ED04** introduziu-se um aditivo anti-blocking constituído por uma emulsão aquosa de partículas inorgânicas, incluindo nanopartículas de zinco com um conteúdo sólido de 44% em peso.

Na **formulação ED05**, o mesmo aditivo foi introduzido no dobro da quantidade, para verificar a influência das diferentes quantidades no revestimento.

Na **formulação ED06**, devido à influência que o aditivo anti-blocking A revelou apresentar no brilho, introduziu-se um novo aditivo anti-blocking. Este último aditivo é composto por uma emulsão de um polissiloxano modificado com resina de silicone.

Na tabela 5.6 apresentam-se os valores obtidos relativamente às propriedades do produto tal qual das novas formulações.

A percentagem de resíduo sólido volta a não sofrer alterações de grande ordem, com todas as novas formulações a apresentarem valores semelhantes a 50,0%, permitindo pressupor que os aditivos introduzidos contribuem fracamente para esta característica. Os valores de CPV, tal como aconteceu na primeira secção, também permanecem constantes e dentro do intervalo pretendido para os esmaltes, visto não se ter alterado quer a percentagem mássica de ligante quer a de pigmento. Os valores de pH voltam a pertencer à gama pretendida com valores entre 8,0 e 9,0.

Tabela 5.6- Propriedades do produto tal qual das formulações ED04, ED05 e ED06.

CARACTERÍSTICA	ED04	ED05	ED06
Resíduo sólido (%)	51,2	51,7	51,2
Viscosidade ICI Cone&Placa (P)	5,0	3,6	1,7
Viscosidade Stormer (KU)	108	109	97
Viscosidade Brookfield (mPa.s)	4900	5300	2900
pH	8,4	8,7	8,5
Densidade a 23°C	1,247	1,250	1,244
CPV (%)	16,1	16,1	16,1
COV (g/dm³)	43,5	43,9	43,5

Relativamente às viscosidades, a introdução do aditivo anti-blocking A (ED04 e ED05) resulta na alteração da reologia dos revestimentos, comparativamente à formulação ED03. A viscosidade ICI Cone & Placa atinge valores que permitem inferir a existência de uma elevada resistência ao fluxo da trincha durante a pintura, a viscosidade Stormer sugere uma elevada resistência durante o primeiro contacto da tinta em lata e a viscosidade de Brookfield permite pressupor uma pobre lacagem aquando da aplicação da tinta. Este aumento das viscosidades só poderá ser justificado com a ocorrência de uma reação entre este aditivo e o espessante, visto que este composto apresentar uma baixa viscosidade por si próprio e a sua densidade não apresentar valores elevados (1,4 – 1,6 g/ml).

Na formulação ED06 a reologia mantém-se bastante semelhante à obtida no esmalte ED03, fazendo pressupor que a introdução do aditivo anti-blocking B não tem qualquer atuação no espessante, e os valores obtidos para as três viscosidades sugerem boas propriedades de aplicação.

Posteriormente, foi realizada uma análise às propriedades gerais das formulações representada na tabela 5.7 e nas figuras 5.5 e 5.6.

Na avaliação da aplicabilidade todos os 3 esmaltes representados nesta secção apresentam uma boa facilidade de espalhamento, no entanto no aspeto de aplicação contínua a ser possível verificar a ocorrência de bolhas de ar e de microespumas, principalmente no esmalte ED04 e no ED05. Devido à sua composição em silicone, o aditivo utilizado na formulação ED06 age como um anti-espuma pelo que a amostra não revela a formação de microespumas e a ocorrência de bolhas de ar é quase insignificativa.

No que diz respeito à lacagem do filme aplicado com trincha no substrato de madeira, avaliada qualitativamente no aspeto de aplicação, tanto a formulação ED04 como a formulação ED05 apresentam piores resultados, comparativamente às amostras ED03 (avaliada qualitativamente em 0-1) e ED06, o que era previsto devido à elevada viscosidade de Brookfield que se registou.

Tabela 5.7- Propriedades gerais das formulações ED04, ED05 e ED06.

CARACTERÍSTICA	ED04	ED05	ED06
Aplicabilidade (B – boa; R- razoável; M – má)	B	B	B
Aspeto da aplicação (0– ótimo; 5- péssimo)			
Lacagem	1-2	1-2	1
Microespumas	1	0-1	0
Bolhas de ar	1-2	1	0-1
Corpo	0-1	0-1	0-1
Lacagem	0	0	0
Parâmetros CIELab			
L	98,01	98,16	98,00
a	-1,01	-1,02	-1,01
b	1,34	1,36	1,24
Razão de contraste (%)	95,59	94,71	94,75
Espessura filme seco (μm)	23	20	19

Os parâmetros CIELab e as razões de contraste mantêm-se constantes com a introdução destes aditivos, e continua a verificar-se uma elevada brancura, com o parâmetro L* a rondar valores na casa dos 98%, assim como uma elevada razão de contraste que permanece na ordem dos 95%.

De salientar o efeito que a introdução do aditivo anti-blocking A apresentou no brilho dos esmaltes. Na figura 5.5 é possível observar que relativamente à formulação ED03, ocorreu uma diminuição do brilho nos ângulos de 20 e 60° com a introdução deste aditivo.

A diminuição do brilho nas formulações ED04 e ED05 poderá estar associada à reação que ocorre entre o aditivo e o espessante, que resultou num aumento das viscosidades e na consequente tendência de deterioração da lacagem. Como já foi referido, uma pobre lacagem resulta numa superfície menos homogénea o que diminui a reflexão da luz, como tal diminuindo os níveis de brilho. De salientar que, os aditivos anti-blocking tendem a reunir-se perto da superfície do filme pelo que podem alterar a sua aparência, incluindo o nível de brilho [49].

A formulação ED06 apresenta uma tendência de brilho contrária à que ocorre nos esmaltes ED04 e ED05. Devido a uma boa coalescência do filme, sem microespumas e quase sem bolhas de ar, para além de uma melhor lacagem, o filme apresenta uma superfície mais homogénea o que se reflete no brilho.

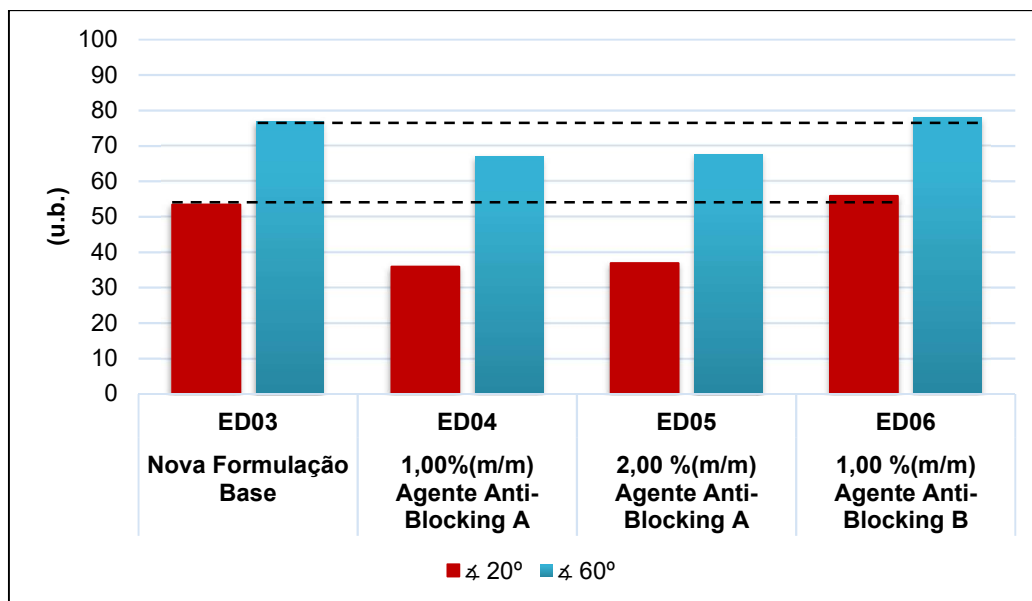


Figura 5.5- Brilho especular das formulações ED03, ED04, ED05 e ED06.

Os resultados obtidos relativamente à dureza pendular dos filmes encontram-se dispostos na figura 5.6.

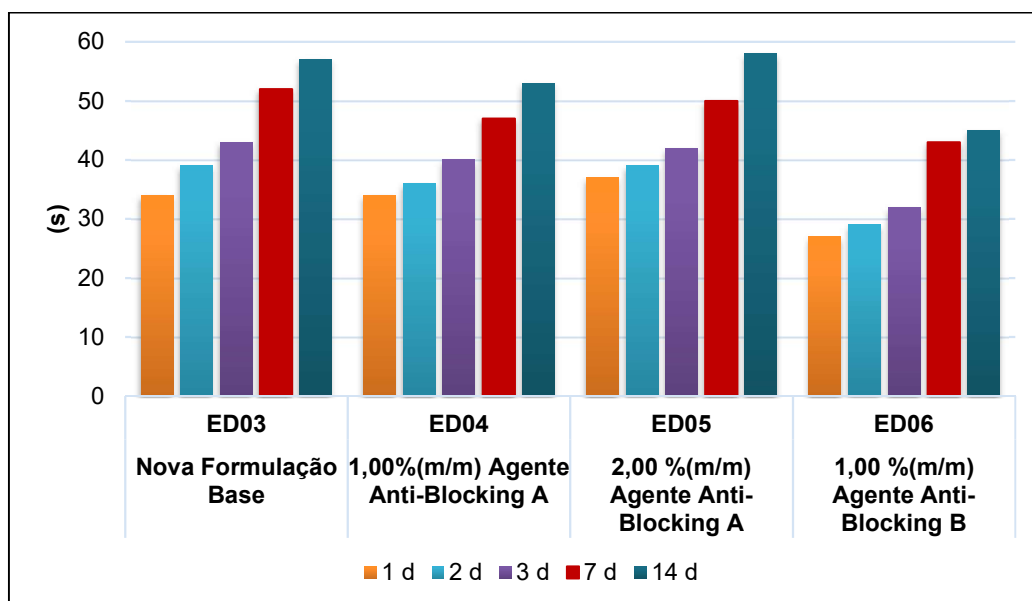


Figura 5.6- Dureza pendular de Konig das formulações ED03, ED04, ED05 e ED06.

Na formulação ED04 a introdução do aditivo não resultou no efeito esperado, visto que o aditivo anti-blocking A (ED04 e ED05) é composto por nanopartículas, que atuam através do aumento da densidade de reticulação das tintas durante a secagem. As partículas deste composto conectam-se aos grupos reativos, aumentando a densidade da rede polimérica obtendo-se uma superfície mais compacta, com uma melhor resistência contra forças mecânicas [50]. Assim, deveria ter ocorrido uma maior dureza da película de tinta ao longo dos 14 dias, no entanto apenas o 1º dia de secagem apresenta um valor de dureza igual ao obtida na formulação ED03, todos os restantes dias apresentam valores inferiores aos alcançados nessa formulação. No esmalte ED05 já é possível observar a atuação do aditivo na formulação, com a obtenção

de um elevado valor de dureza após o primeiro dia de secagem, e um conseqüente aumento substancial da dureza nos dias que se seguiram. Esta ocorrência indica que, para que este aditivo seja eficiente durante a secagem do filme polimérico, é necessária a sua utilização em percentagens mássicas superiores a 1%.

Com a adição do aditivo anti-blocking B (ED06), regista-se uma diminuição geral da dureza. Tal pode ocorrer devido ao facto de o aditivo anti-blocking B ser um composto hidrofóbico, que como tal atua na fase polimérica o que pode levar à formação de aglomerados de tamanhos microscópicos que causam atrito na superfície do filme, diminuindo assim o número de oscilações que o pêndulo é capaz de completar.

A fim de avaliar a pegajosidade e a elasticidade dos revestimentos, efetuou-se uma análise à resistência ao empilhamento, alongamento à rutura e resistência à tração, cujos resultados estão representados nas figuras 5.7 e 5.8.

Na figura 5.7 é possível observar a representação gráfica da resistência ao empilhamento obtida para as formulações em causa.

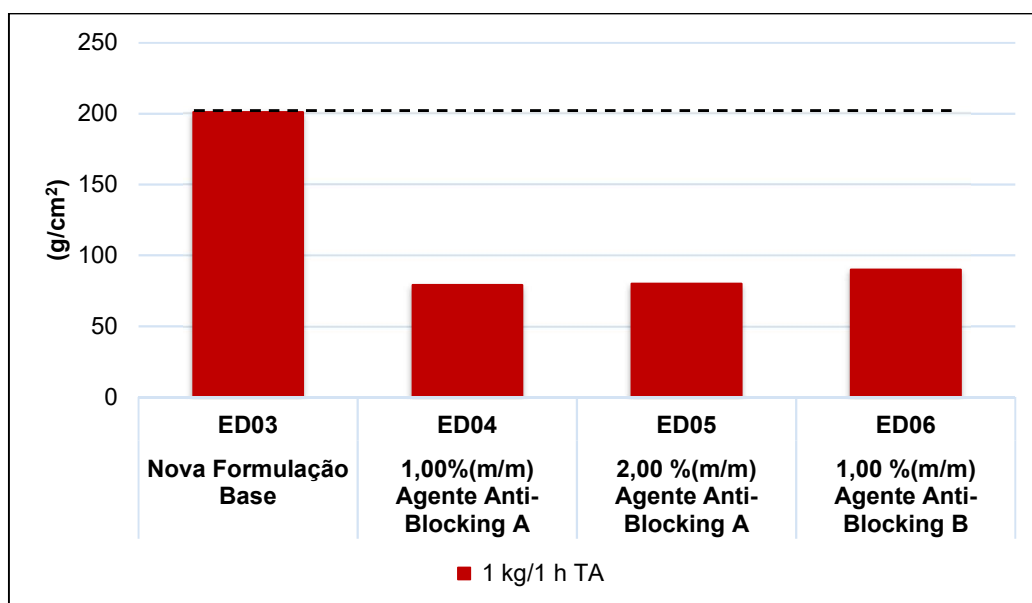


Figura 5.7- Resistência ao empilhamento das formulações ED01, ED03, ED04, ED05 e ED06.

Os compostos anti-blocking são geralmente agentes emulsionantes que ascendem à interface líquido - ar de um filme à medida que este seca. O material que ascende à superfície atua através da formação de uma barreira que interfere com a superfície do filme seco, impedindo a mistura das camadas de tinta que estas são colocadas em contacto uma com a outra [51].

Com é possível verificar, ambos os aditivos empregues tiveram resultados positivos na otimização da resistência ao empilhamento dos esmaltes. Ao comparar os resultados obtidos para a formulação ED04 e ED05 é possível concluir que a adição de uma maior quantidade do aditivo anti-blocking A não fornece um melhor efeito nesta propriedade. Como foi previamente referido, o *blocking* pode ser causado por diversos parâmetros, entre os quais a migração de substância para a superfície do filme aquando da secagem. Diversas pesquisas demonstram que a introdução de nanopartículas na formulação permite melhorar a resistência ao empilhamento da tinta através do aumento da densidade de reticulação, que impede a migração de material polimérico de baixo peso molecular para a superfície [52].

Na formulação ED06, o uso de aditivos de silicone resultou numa melhoria substancial da resistência ao empilhamento. Os aditivos de silicone, como os polisiloxanos, são utilizados no sentido de melhorar as propriedades de superfície (*slip properties*) dos revestimentos. Estes contribuem para um aumento do deslizamento superficial do esmalte, tornando-as mais resistentes ao empilhamento [53].

A última propriedade analisada nesta secção é a elasticidade da película seca de tinta, isto é, a percentagem de alongamento e a resistência à tração.

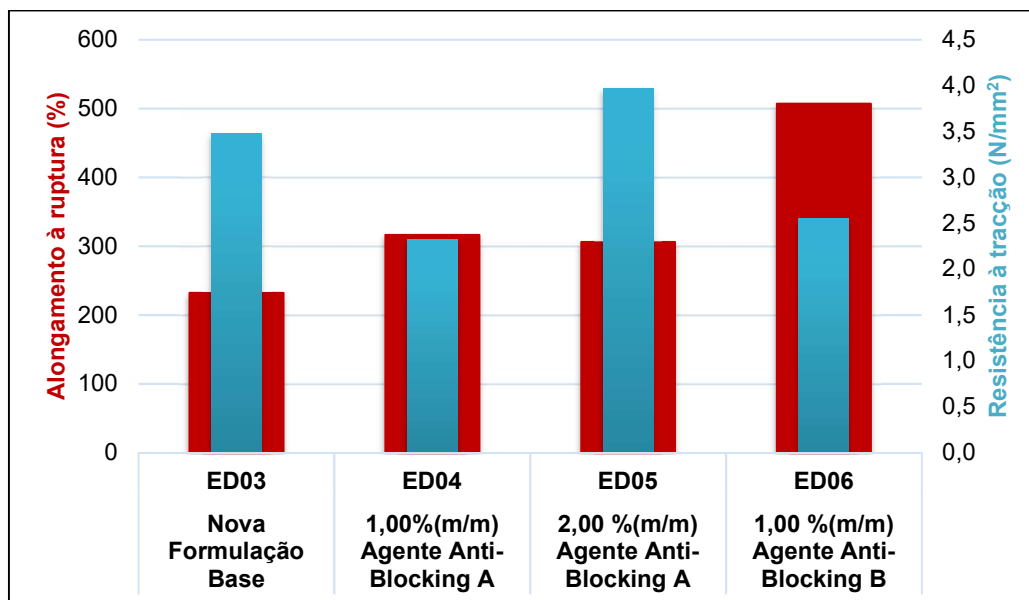


Figura 5.8- Alongamento à ruptura e resistência à tração das formulações ED03, ED04, ED05 e ED06.

Os resultados do teste tensão - deformação para as formulações ED04 e ED05, em que ocorre a introdução de um nano-aditivo de reticulação, mostram um aumento da resistência à tração quando o aditivo está presente na formulação. Enquanto que a resistência à tração aumenta com o aumento da percentagem mássica do aditivo, a percentagem de alongamento à ruptura satura perto dos 300% quando 1%(m/m) ou mais do aditivo está presente.

De acordo com a bibliografia [54], quando a percentagem mássica do aditivo empregue na formulação é superior a 1%(m/m), a percentagem de alongamento começa a ter um comportamento decrescente, o que pode ser verificado na formulação ED05. Contudo, não existe um intervalo de valores especificado para qual deve ser a resistência à tração ótima para tintas de alto brilho. Quando muito elevada, esta propriedade pode ter como consequência a fissuração do filme, no entanto uma baixa resistência à tração implica um filme com pouca dureza. É ainda de referir que nestes dois esmaltes é possível verificar uma correlação entre a resistência à tração e a dureza, no sentido em que quanto maior a resistência à tração, maior os níveis de dureza obtidos.

Uma razão para o aumento da resistência à tração que se verificou nas formulações que incorporam aditivos baseados em nanopartículas (ED04 e ED05) é o aumento da densidade de reticulação do polímero pelas nanopartículas de óxido de zinco nos sistemas à base de água [55]. No que diz respeito

ao aumento e conseqüente estabilização da percentagem de alongamento à rutura, assume-se que tal ocorre devido à natureza não covalente da reticulação [54].

Finalmente, na formulação ED06 verifica-se um valor de elasticidade que pode ser considerado elevado demais, com valores na ordem dos 500%.

Em suma, nesta secção pode concluir-se a **formulação ED04 e ED06 serão as bases para as formulações nas seguintes secções**. A formulação ED04 tem os seguintes aspetos positivos: boa razão de contraste, uma boa dureza, percentagem de alongamento superior à da formulação ED03, e boa resistência ao empilhamento comparativamente a todas as formulações anteriores. Como aspetos negativos há que salientar a diminuição dos níveis de brilho e as viscosidades. A formulação ED06 permite a obtenção de uma boa gama de viscosidades, uma boa razão de contraste e níveis de brilho substancialmente mais elevados do que a formulação ED04, assim como uma boa resistência ao empilhamento, no entanto, a dureza apresenta valores ligeiramente inferiores e a percentagem de alongamento é ligeiramente superior ao pretendido.

3ª Secção – Ajuste do Brilho

Na terceira secção procurou aumentar-se o brilho dos revestimentos finais. Para tal mantiveram-se as quantidades utilizadas de aditivos anti-blocking e jogou-se com a quantidade de coalescente A, assim como com o seu local entrada durante o processo de produção.

Na **formulação ED07**, que tem como base a formulação ED04, manteve-se a percentagem mássica de propa-1,2-diol, antes da dispersão do pigmento e posteriormente, no *let-down*, adicionou-se mais 1,5%(m/m) deste coalescente, aumentando a quantidade total deste composto de 3,5 para 5,0%(m/m) na formulação total.

Na **formulação ED08**, também esta com base na formulação ED04, foram adicionados 1,5%(m/m) do coalescente A, previamente à fase da moagem, perfazendo também um total de 5,0%(m/m) relativos à formulação total.

A **formulação ED09**, tem como base a formulação ED06, e, tal como na formulação ED07, manteve-se a percentagem mássica de propa-1,2-diol, antes da dispersão do pigmento, e posteriormente, no *let-down*, adicionou-se mais 1,5%(m/m) deste coalescente, aumentando a quantidade total deste de 3,5 para 5,0%(m/m) na formulação total.

Tabela 5.8- Formulação dos esmaltes aquosos ED04, ED06, ED07, ED08 e ED09.

COMPONENTE	ED04 (%(m/m))	ED06 (%(m/m))	ED07 (%(m/m))	ED08 (%(m/m))	ED09 (%(m/m))
Água	6,86	6,86	5,36	5,36	5,36
Agente Dispersante A (copolímero acrílico aniônico)	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65
Conservante A (mistura aquosa de isotiazolinona e dimetanol dioxietileno)	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Agente Anti-espuma A (emulsão aquosa de copolímero de polissiloxano com sílica hidrofóbica)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Coalescente A (propano-1,2-diol)	3,50	3,50	3,50	5,00	3,50
Pigmento Branco A (dióxido de titânio - rutilo)	21,00	21,00	21,00	21,00	21,00
Agente Neutralizante A (solução a 10% de hidróxido de sódio)	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
Dispersão Aquosa Polimérica (a cerca de 42%)	64,00	64,00	64,00	64,00	64,00
Agente Anti-blocking A (nanopartículas inorgânicas com óxido de zinco)	1,00	-	1,00	1,00	-
Coalescente B (2,2,4-trimetil-1,3-monoisobutirato de pentanodiol)	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Coalescente A (propano-1,2-diol)	-	-	1,50	-	1,50
Espessante A (copolímero não iônico de uretano)	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66
Agente Anti-blocking B (emulsão de um polissiloxano modificado com resina de silicone)	-	1,00	-	-	1,00
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Na tabela 5.9 apresentam-se os valores obtidos relativamente às propriedades do produto tal qual. Numa primeira observação, a percentagem de resíduo sólido volta a não sofrer alterações de grande ordem, os valores do CPV voltam a apresentar-se constantes, visto nenhuma das alterações em causa terem afetado a quantidade volumétrica de ligante, cargas e pigmentos, e os valores de pH também se apresentam no intervalo conforme.

Na análise das viscosidades é importante salientar que nos esmaltes ED07 e ED08, casos comparativos da formulação ED04, a adição de uma maior percentagem mássica de coalescente A permitiu que os valores das viscosidades voltassem a entrar numa gama de níveis aceitáveis, indicando uma boa aplicação e a existência de poucos defeitos no aspeto de aplicação.

Relativamente à análise dos compostos orgânicos voláteis (COVs), mais uma vez é interessante verificar qual a influência da adição de uma maior quantidade de coalescente A nas formulações. O aumento

da quantidade de coalescente A nas formulações aqui apresentadas provocou um novo aumento do valor dos COV, tal como era esperado, porém todos os revestimentos apresentam valores inferiores a 100 g/dm³, que é o limite máximo de COVs determinado pela Diretiva Europeia 2004/42/EC para tintas de alto brilho.

Tabela 5.9- Propriedades do produto tal qual das formulações ED07, ED08, ED09 e ED010.

CARACTERÍSTICA	ED07	ED08	ED09
Resíduo sólido (%)	50,3	50,6	50,0
Viscosidade ICI Cone&Placa (P)	2,0	1,3	2,6
Viscosidade Stormer (KU)	95	91	99
Viscosidade Brookfield (mPa.s)	2725	2375	3300
pH	8,3	8,1	8,0
Densidade a 23°C	1,283	1,235	1,233
CPV (%)	16,1	16,1	16,1
COV (g/dm³)	62,0	62,0	61,7

Posteriormente, foi realizada uma análise às propriedades gerais das formulações representada na tabela 5.10 e nas figuras 5.9 e 5.10.

Tabela 5.10- Propriedades do gerais das formulações ED07, ED08 e ED09.

CARACTERÍSTICA	ED07	ED08	ED09
Aplicabilidade (B – boa; R- razoável; M – má)	B	B	B
Aspeto da aplicação (0– ótimo; 5- péssimo)			
Lacagem	0	0	0-1
Microespumas	0	1	0-1
Bolhas de ar	0	1	0-1
Corpo	0	0	0-1
Lacagem	0	0	0
Parâmetros CIELab			
L	97,63	97,66	97,69
a	-1,05	-1,03	-1,02
b	1,31	1,25	1,23
Razão de contraste (%)	92,91	96,41	92,65
Espessura filme seco (µm)	17	20	16

Os esmaltes voltam a apresentar uma boa aplicabilidade, sendo de salientar o esmalte ED07 que apresenta um aspeto de aplicação excelente, com uma boa lacagem e sem o aparecimento de quaisquer defeitos no aspeto de aplicação. O esmalte ED08 também apresenta uma ótima lacagem, no entanto ocorre

o aparecimento de alguns defeitos no filme seco, como microespumas e bolhas de ar. O ED09 apresenta piores resultados que o ED07, contudo menos microespumas e bolhas de ar que o ED08.

Os parâmetros CIELab continuam a demonstrar elevados níveis de brancura, na ordem dos 97%, com valores semelhantes às formulações ED04 e ED06.

No que diz respeito à razão de contraste, os valores mais baixos, na ordem dos 92%, foram obtidos para os esmaltes ED07 e ED09, o que não era esperado tendo em conta a excelente avaliação do corpo obtida no aspeto de aplicação da formulação ED07. Pode-se afirmar que nestes casos particulares a diminuição da razão de contraste não afeta o aspeto visual dos esmaltes. Outro ponto a salientar é o facto de a diminuição da razão de contraste só se verificar nos esmaltes em que foi adicionado 1,5%(m/m) de propano-1,2-diol na fase de *let-down* da produção do revestimento (ED07 e ED09), o que pode indicar algum tipo de incompatibilidade com a dispersão de pigmentos.

Relativamente ao brilho, ao contrário do que se observou na formulação ED02, na qual o aumento da quantidade de coalescente permitiu a obtenção de um filme mais brilhante, nos casos abaixo apresentados o mesmo não acontece. Na figura 5.9 é possível observar o brilho das formulações ED04 e ED06, em comparação com as novas formulações, nas quais foi adicionada uma maior quantidade de coalescente A.

Todos os esmaltes em estudo nesta secção demonstraram que independentemente do tempo de entrada durante o processo da produção dos revestimentos, a adição de uma maior quantidade deste composto contribui negativamente para os níveis de brilho. É possível observar um decréscimo do brilho nos ângulos de 20 e 60, nas formulações ED07, ED08 e ED09. Apesar deste efeito, foi considerado importante caracterizar o efeito do coalescente nas restantes características do filme seco.

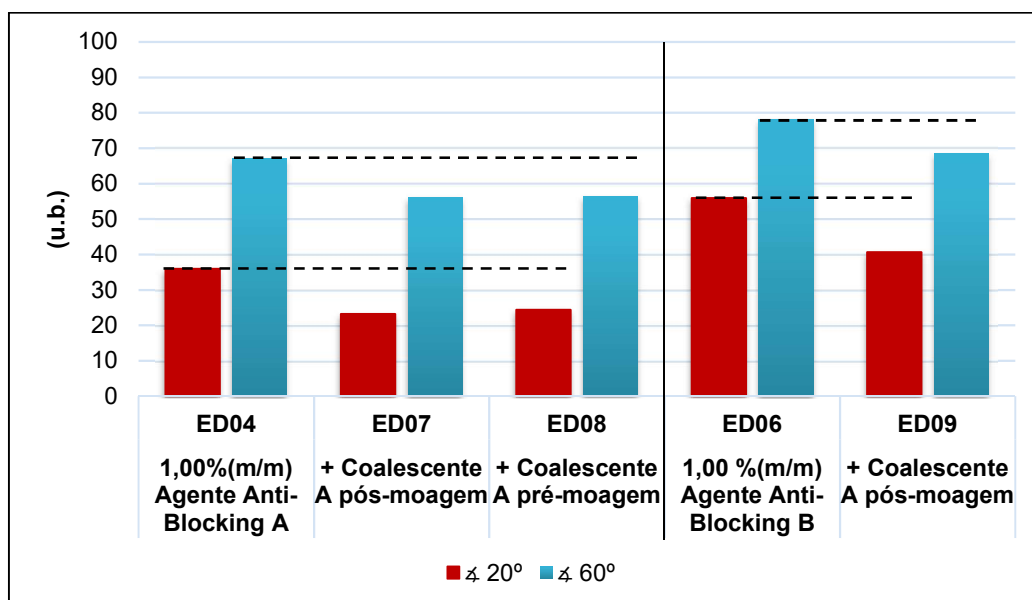


Figura 5.9- Brilho especular dos esmaltes ED04, ED06, ED07, ED08 e ED09.

A dureza da película seca nos esmaltes ED07 e ED08 apresenta a mesma tendência que o brilho, na qual se verifica uma diminuição desta característica relativamente à formulação ED04. Assume-se então que ocorre uma saturação da formulação, isto é, a formulação não necessita de uma percentagem tão

elevada deste coalescente, o que pode resultar na formação de micro-aglomerados de coalescente que se agrupam na fase aquosa. Esta formação de aglomerados leva a obtenção de uma superfície menos homogênea, o que implica uma diminuição dos níveis de brilho, ao mesmo tempo que aumenta o atrito na superfície da película, diminuindo também a dureza pendular no seu geral. Este argumento é sustentado pelo facto de a formulação ED08 apresentar um brilho e durezas ligeiramente superiores à formulação ED07, isto é, como a adição do coalescente A na formulação ED08 é efetuada antes da fase de moagem, o coalescente vai ser disperso nas partículas de pigmento e os seus aglomerados podem ser separados, o que facilita a formação de uma superfície mais uniforme.

No esmalte ED09 verifica-se uma tendência oposta, em que a adição de maior quantidade de coalescente apesar de diminuir o brilho da película, aumenta a sua dureza, fazendo pressupor que ocorre algum tipo de interação entre este e o aditivo anti-blocking B.

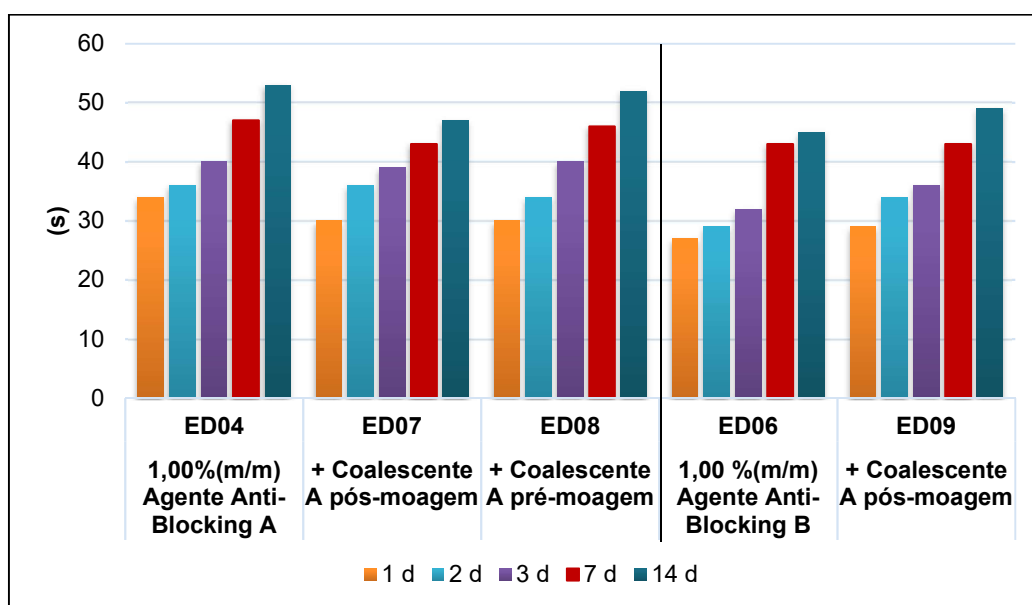


Figura 5.10- Dureza pendular das formulações ED04, ED06, ED07, ED08 e ED09.

A fim de avaliar a pegajosidade e a elasticidade dos revestimentos, efetuou-se uma análise à resistência ao empilhamento, alongamento à rutura e resistência à tração, cujos resultados se encontram nas figuras 5.11 e 5.12.

No que diz respeito à resistência ao empilhamento, nos esmaltes ED07 e ED08 a adição de maior percentagem mássica de coalescente não teve qualquer efeito nesta característica, ao contrário do que era esperado, visto os coalescentes hidrofílicos serem conhecidos pelo seu efeito negativo no *blocking* dos revestimentos. Na formulação ED09 a introdução de uma maior quantidade deste coalescente anula o efeito do aditivo anti-blocking B, pelo que os valores da resistência ao empilhamento voltam aos valores da formulação original ED01 (1ª secção).

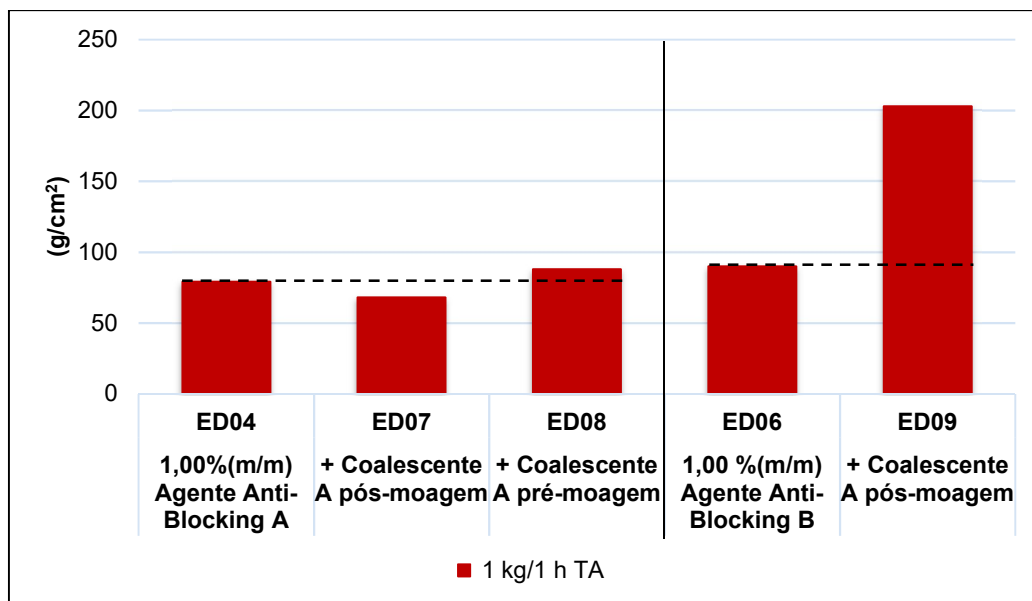


Figura 5.11- Resistência ao empilhamento das formulações ED04, ED06, ED07, ED08 e ED09.

No que diz respeito à influência do coalescente A nas propriedades elastoméricas dos esmaltes em questão, os resultados estão graficamente representados na figura 5.12.

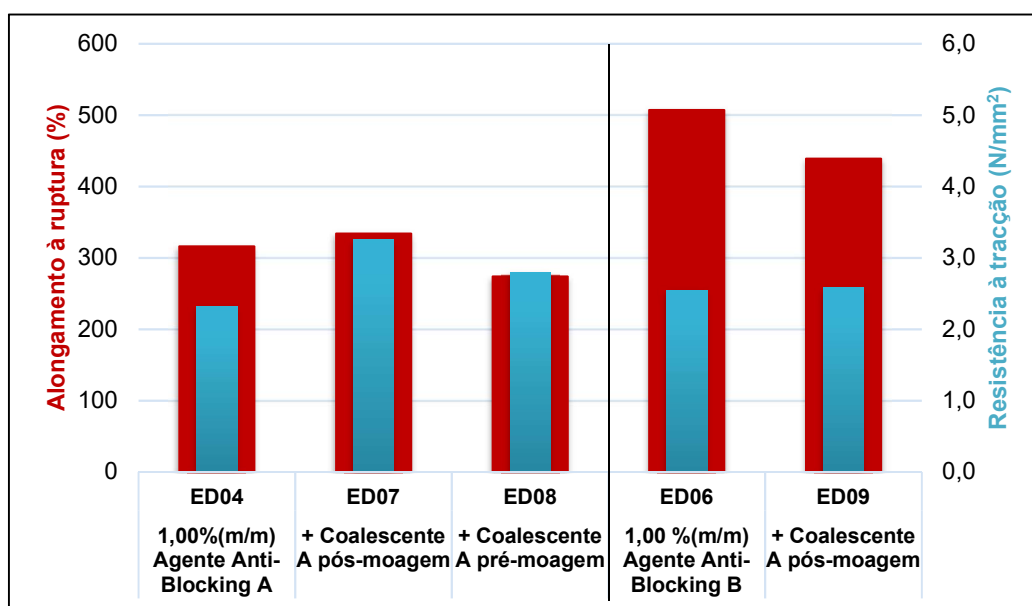


Figura 5.12- Alongamento à ruptura e resistência à tracção das formulações ED04, ED06, ED07, ED08 e ED09.

É possível observar que a introdução de uma maior percentagem mássica de propano-1,2-diol em qualquer uma das duas fases da produção dos revestimentos não têm praticamente nenhuma influência quer na percentagem de alongamento quer na resistência à tracção dos esmaltes ED07, ED08 e ED09. Como já foi referido o coalescente A atua na fase polimérica de modo a aumentar a flexibilidade entre as cadeias, facto que foi experimentalmente justificado com o aumento da percentagem de alongamento da formulação original para a formulação ED02 (1ª secção). No entanto, nesta secção tal só é verificado na formulação

ED07, que apesar de sofrer um aumento na percentagem de alongamento é também seguida por um aumento da resistência à tração, em vez da teórica diminuição que deveria acontecer.

Os resultados obtidos ao longo desta secção sustentam a teoria, que afirma que a percentagem mássica de propano-1,2-diol utilizada nesta secção, igual a 5%(m/m), é superior à requerida pela formulação, o que leva este composto a aglomerar-se em micro-aglomerados, afetando negativamente a sua atuação nas propriedades dos esmaltes.

4ª Secção – Comportamento dos Esmaltes após o Envelhecimento em QUV

Nesta secção é abordado o comportamento de determinadas formulações após o envelhecimento em QUV, com o objetivo de simular o comportamento dos revestimentos no exterior. Como não fará sentido estar a referir o comportamento das formulações que não apresentaram os resultados requeridos nas secções anteriores, apenas se irá estudar o comportamento da formulação original (ED01), que irá ser a base de comparação, e das formulações ED04, ED05 e ED06 que apresentaram os melhores resultados na melhoria da resistência ao empilhamento. As formulações ED07, ED08 e ED09 não irão ser referidas visto não ter sido alcançado o objetivo pretendido nessa secção.

Tabela 5.11- Características após envelhecimento artificial dos esmaltes ED01, ED04, ED05 e ED06.

CARACTERÍSTICA	ED01	ED04	ED05	ED06
Brilho (u.b.)				
∠ 20°	22,4	25,6	24,3	16,0
∠ 60°	60,2	61,0	60,0	53,7
∠ 85°	83,4	92,5	92,1	72,9
Amarelecimento/ Variação cor (u.a.)				
Δb	0,65	0,31	0,43	0,60
ΔE	0,65	0,55	0,59	0,66
Defeito (0– ótimo; 5- péssimo)				
Fissuração	0	0	0	0
Crateras	4	0	0	3
Gizamento	0	0	0	0
Empolamento	1	0	0	4
Bolhas de ar	0	0	0	0

Na figura 5.13 estão representadas graficamente as comparações do brilho medido previamente e posteriormente à permanência dos esmaltes na câmara QUV. A formulação original demonstra uma boa retenção de brilho no ângulo de 60 °, porém no ângulo de 20° tal já não se verifica. As formulações que apresentam uma melhor retenção de brilho são a ED04 e ED05, nas quais foi introduzido o aditivo anti-

blocking A, exibindo brilhos idênticos aos do esmalte ED01 no ângulo de 60°. Os piores resultados pertencem ao esmalte ED06 que apresenta um decréscimo acentuado do brilho no ângulo de 20° e no ângulo de 60° graus o valor diminui para valores inferiores a 60 u.b., assim o revestimento deixa de ser considerado um revestimento brilhante.

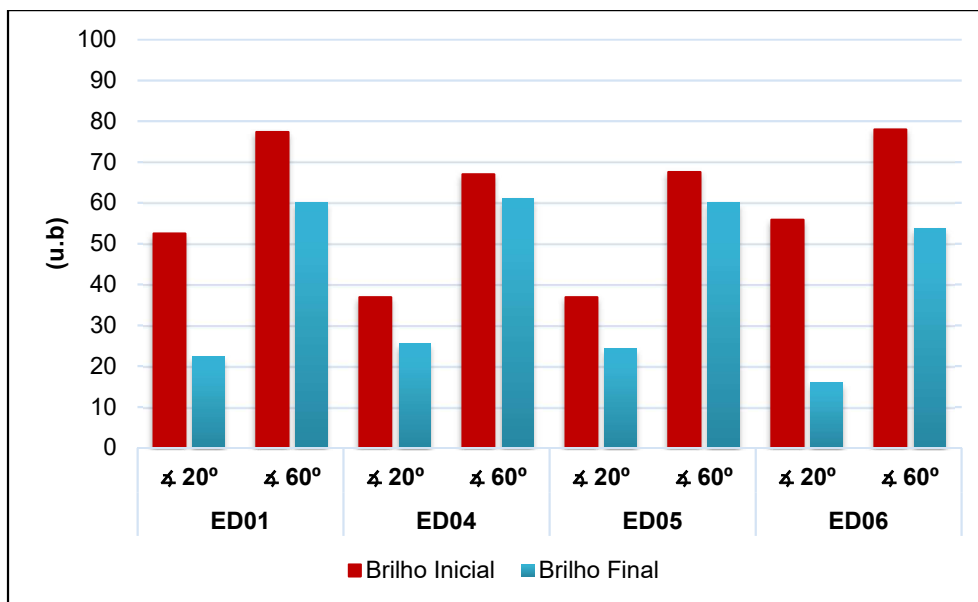


Figura 5.13- Variação do brilho especular com o envelhecimento em QUV das formulações ED01, ED04, ED05 e ED06.

Relativamente à alteração de cor, os esmaltes ED01 e ED06 demonstram um maior amarelecimento face aos outros dois esmaltes em estudo. A variação global de cor também é inferior nos esmaltes ED04 e ED05, no entanto os valores são bastante idênticos para todas as formulações.

No que diz respeito aos defeitos que apareceram no filme após a aplicação deste método, no esmalte ED01 apareceu uma quantidade elevada de crateras e verificou-se a ocorrência de um pequeno nível de empolamento. O esmalte ED06 também apresentou crateras no filme e um empolamento de grau muito elevado que, teoricamente, poderia levar à contaminação do substrato. A ocorrência destes defeitos é justificativa da pobre retenção de brilho, principalmente no ângulo de 20° das formulações. Os esmaltes ED04 e ED05 apresentam um filme sem qualquer tipo de defeitos, demonstrando uma grande resistência à intempérie.

5.2. Tintas Acetinadas

As tintas acetinadas são o grupo de revestimentos com maior CPV a seguir aos esmaltes aquosos, pelo que são o próximo grupo a ser abordado. Os revestimentos neste grupo voltam a estar divididos em quatro secções nas quais estão explicitadas as formulações que foram produzidas assim como as propriedades do produto tal e qual e as propriedades de produto aplicado que as caracterizam.

Na tabela 5.12 é possível observar o perfil de ensaios aplicado a todas as amostras produzidas.

Tabela 5.12- Perfil de ensaios aplicado às tintas acetinadas.

PROPRIEDADE PRODUTO TAL QUAL
Resíduo Sólido
Viscosidade ICI Cone&Placa Stormer Brookfield
pH
Densidade
PVC
PROPRIEDADES GERAIS
Aplicabilidade
Aspeto de Aplicação
Lacagem
Parâmetros CIELab
Brilho
PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE
Resistência ao Empilhamento
PROPRIEDADES APÓS ENVELHECIMENTO
Envelhecimento em QUV (672 horas)

A **primeira secção** tem início na formulação original (TA01), a base a partir da qual foram apuradas as características a otimizar: viscosidades e resistência ao empilhamento. Devido à elevada percentagem mássica de espessante empregue na formulação original, o perfil reológico encontra-se com valores fora da gama pretendida pelo que foi criada uma segunda formulação (TA02) com o intuito de ajustar a quantidade de espessante, de modo a atingir a gama de viscosidades desejada.

Na **segunda secção** existiu um foco na otimização da resistência ao empilhamento das tintas acetinadas, com a formulação de três amostras. A primeira formulação (TA03) aposta na remoção do espessante de poliuretano para melhorar a resistência ao empilhamento, e teve por base os resultados obtidos na tinta TA02. A segunda (TA04) e a terceira (TA05) formulação desta secção têm por base a introdução dos aditivos anti-blocking que se apresentaram como eficientes quando introduzidos nas formulações dos esmaltes aquosos.

Na **terceira secção**, após a otimização da resistência ao empilhamento, procurou-se otimizar o brilho através da adição de uma maior percentagem mássica de coalescente A (TA06). O coalescente em causa é composto por propano-1,2-diol e é o mesmo que foi empregue nos esmaltes aquosos. Apesar do resultado obtido nos esmaltes não ter sido o esperado, foi importante determinar o efeito que o aumento da quantidade deste composto apresenta nos níveis de brilho das formulações das tintas acetinadas.

Finalmente, **na quarta secção** selecionaram-se as melhores formulações obtidas e procedeu-se à avaliação do seu comportamento após 672 horas numa câmara QUV.

1ª Secção – Ajuste da Viscosidade

Na tabela 5.13 estão apresentadas as formulações TA01 e TA02. É importante voltar a salientar que a adição ou a subtração da quantidade de qualquer componente da formulação foi seguida de um ajuste na quantidade de água para que o revestimento fosse formulado para um total de 100%(m/m).

Tabela 5.13- Formulação das tintas acetinadas TA01 e TA02.

COMPONENTE	TA01 (%(m/m))	TA02 (%(m/m))
Água	9,35	9,80
Espessante B (hidroxietil celulose)	0,20	0,20
Agente Dispersante A (copolímero acrílico aniónico)	0,70	0,70
Conservante A (mistura aquosa de isotiazolinona e dimetanol dioxietileno)	0,30	0,30
Conservante B (mistura aquosa de carbendazim, n-octilisotiazolinona e diuron)	0,20	0,20
Agente Anti-espuma B (óleo mineral isento de silicone)	0,20	0,20
Agente Neutralizante B (solução a 25% de amónia)	0,20	0,20
Pigmento Branco B (dióxido de titânio - rutilo)	18,80	18,80
Carga A (carbonato de cálcio natural)	9,45	9,45
Agente Anti-espuma B (óleo mineral isento de silicone)	0,25	0,25
Dispersão Aquosa Polimérica (a cerca de 42%)	55,80	55,80
Coalescente B (2,2,4-trimetil-1,3-monoisobutirato de pentanodiol)	2,50	2,50
Coalescente A (propano-1,2-diol)	1,50	1,50
Espessante C (copolímero não iónico de uretano)	0,55	0,20
TOTAL	100,00	100,00

A **formulação TA01** é a formulação original, a partir da qual foram efetuadas todas as alterações. Como já foi referido, a análise desta formulação permitiu concluir que as viscosidades necessitam de ser ajustadas e a resistência ao empilhamento otimizada.

Na **formulação TA02** procurou ajustar-se a percentagem mássica de espessante C de forma a otimizar as viscosidades e, inerentemente, a lacagem e o aspeto de aplicação. O modificador reológico em causa é um espessante associativo de poliuretano (HEUR) não iónico, que, como já foi referido nos esmaltes, atua através da adsorção dos segmentos hidrofóbicos do espessante na superfície das partículas de ligante, conectando-as e formando uma rede tridimensional, que resulta na imobilização da fase aquosa o que leva ao aumento da viscosidade [44].

Prosseguindo para o trabalho experimental, na tabela 5.14 apresentam-se os valores obtidos relativamente às propriedades do produto tal qual. A primeira característica estudada é o resíduo sólido, que não apresenta nenhuma alteração com a diminuição da percentagem mássica do espessante HEUR.

No que diz respeito ao pH, é importante referir que apesar de os espessantes HEUR (espessante C) não serem sensíveis a variações de pH o mesmo não acontece aos espessantes HEC (espessante B), pelo que é importante manter os valores deste parâmetro dentro do intervalo aceitável, que se encontra entre 7,5 e 9,0.

Os valores de CPV também não sofrem alterações, visto não ter sido alterada nenhuma percentagem mássica que contribua para o seu cálculo. O valor obtido para as duas formulações está inserido perto do limite inferior do intervalo que caracteriza as tintas acetinadas, referido no Capítulo 1, o que permite prever a formação de um filme fechado e com bons níveis de brilho.

Tabela 5.14- Propriedades do produto tal qual das formulações TA01 e TA02.

CARACTERÍSTICA	TA01	TA02
Resíduo sólido (%)	53,8	53,8
Viscosidade ICI Cone&Placa (P)	1,4	1,6
Viscosidade Stormer (KU)	124	98
Viscosidade Brookfield (mPa.s)	14400	7400
pH	8,8	8,0
Densidade a 23°C	1,265	1,268
CPV (%)	25,8	25,8
COV (g/dm³)	19,6	19,6

As viscosidades revelam um comportamento de certa forma fora do normal, enquanto que na formulação original a viscosidade ICI Cone&Placa apresenta valores dentro da normalidade, que indicam um bom fluxo da trincha durante a aplicação da tinta, os valores da viscosidade Stormer e de Brookfield são extremamente elevados, indicando uma elevada dificuldade de agitação da tinta na lata e um pobre nivelamento.

Na formulação TA02, volta a acontecer algo incomum, ao diminuir-se a quantidade de espessante HEUR ocorre a esperada diminuição das viscosidades Stormer e de Brookfield para valores que indicam a produção de uma tinta de fácil manuseamento e de boa aplicabilidade, no entanto a viscosidade ICI Cone&Placa revela um ligeiro aumento, permanecendo ainda numa gama que reflete um bom fluxo da trincha.

Atendendo ao objetivo proposto nesta secção, de ajustar as viscosidades para os níveis requeridos, foi realizada uma análise às propriedades gerais das formulações com o objetivo de averiguar se o ajuste deste parâmetro contribuiu para uma melhor avaliação da tinta. Na tabela 5.15 e na figura 5.14 estão representados os resultados obtidos.

As duas tintas apresentam uma boa aplicabilidade, isto é, apresentam facilidade de espalhamento, o que já era esperado tendo em conta as viscosidades anteriormente referidas. Relativamente ao aspeto de aplicação, as duas formulações voltam a apresentar um comportamento quase excepcional, com uma excelente lacagem e sem o aparecimento de defeitos no filme, como microespumas ou bolhas de ar, no entanto pode ser efetuada uma pequena melhoria no que diz respeito à cobertura.

Aquando da realização do método que estuda o nivelamento do revestimento, através da sua aplicação com um aplicador em espiral de espessura de 100 µm, verificou-se uma lacagem menos positiva na formulação original, já sugerida pela elevada viscosidade de Brookfield, que foi melhorada na formulação TA02 para valores mais razoáveis. De notar que a pobre lacagem obtida como resultado deste método na formulação original e a lacagem razoável obtida na formulação TA02 não se traduzem no aspeto de aplicação que apresenta um nivelamento excelente para as duas tintas acetinadas.

Tabela 5.15- Propriedades gerais das formulações TA01 e TA02.

CARACTERÍSTICA	TA01	TA02
Aplicabilidade (B – boa; R- razoável; M – má)	B	B
Aspeto da aplicação (0– ótimo; 5- péssimo)		
Fissuração	0	0
Escorrimento	0	0
Microespumas	0	0
Bolhas de ar	0	0
Cobertura	0-1	0-1
Lacagem	2-3	1
Parâmetros CIELab		
L	97,86	97,93
a	-0,95	-0,94
b	1,14	1,14
Razão de contraste (%)	95,05	94,47
Espessura filme seco (µm)	24	21

Em termos de cor, os parâmetros CIELab revelam uma brancura (L) elevada para as duas formulações, na ordem do 98% e a alteração realizada na formulação TA02 não apresenta nenhuma influência nesta propriedade.

Da mesma forma que esta alteração não teve qualquer influência nos parâmetros CIELab e no aspeto de aplicação, a razão de contraste também permanece inalterada, com valores elevados na ordem dos 95 \pm 1%. De referir que os valores obtidos neste parâmetro deveriam sustentar uma avaliação excelente no poder de cobertura, estudado no aspeto de aplicação, pelo que o resultado obtido (0-1) não era esperado.

O brilho volta a apresentar-se como um parâmetro de elevada importância. Na figura 5.14 estão representados graficamente os resultados obtidos na análise dos brilhos das duas formulações em estudo. De acordo com a Norma Portuguesa 4378:1999, o brilho das tintas acetinadas, também denominadas tintas semi-brilhantes, é medido nos ângulos de incidência de 60° e 85° e deve seguir os seguintes requisitos: apresentar um brilho inferior ou igual a 60 u.b. no ângulo de 60° e um brilho superior a 10 u.b. no ângulo de 85°. É possível observar que a diminuição da quantidade de espessante não teve uma influência no brilho das tintas, pelo que ambas as tintas apresentam brilhos idênticos, que estão dentro da gama requisitada pela Norma Portuguesa, indicando que podem ser consideradas tintas semi-brilhantes.

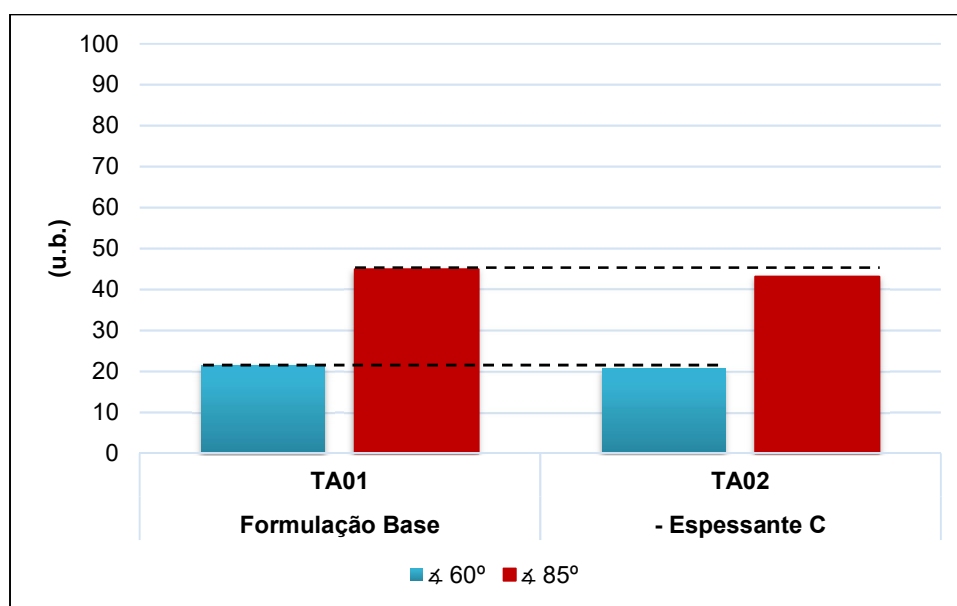


Figura 5.14- Brilho especular das formulações TA01 e TA02.

A fim de se avaliar a pegajosidade dos revestimentos, efetuou-se uma análise da resistência ao empilhamento, cujos resultados se encontram na figura 5.15.

Como foi previamente referido, a resistência ao empilhamento é um parâmetro-chave de desempenho para a aplicação decorativa, e constitui uma medida da capacidade do revestimento de resistir à adesão a si mesmo ou à adesão de outros substratos. A formulação original apresenta um resultado que pode ser considerado satisfatório, revelando, contudo, que ainda é necessária exercer alguma pressão para separar as duas superfícies, pelo que se considerou importante reduzir o valor obtido neste parâmetro para os melhores níveis possíveis. Na formulação TA02, não era esperado observar qualquer tipo de efeito que relacionasse a diminuição da percentagem do espessante HEUR à resistência ao empilhamento, porém

verificou-se que esta alteração provocou uma diminuição do *blocking* da tinta acetinada, isto é, um aumento da resistência ao empilhamento.

De acordo com a bibliografia, os espessantes HEUR apresentam diversas desvantagens sendo uma pouco comum o aumento do *blocking* dos revestimentos [56]. A causa deste efeito no revestimento não foi encontrada na bibliografia, todavia pode supor-se que ao ligarem-se às partículas poliméricas, as moléculas de espessante, causem uma ação disruptiva no invólucro, constituído por polímeros duros, tomando-os mais macios e aumentando o *blocking* da tinta. Assim, a diminuição da quantidade do espessante levaria, teoricamente, a um aumento da resistência ao empilhamento.

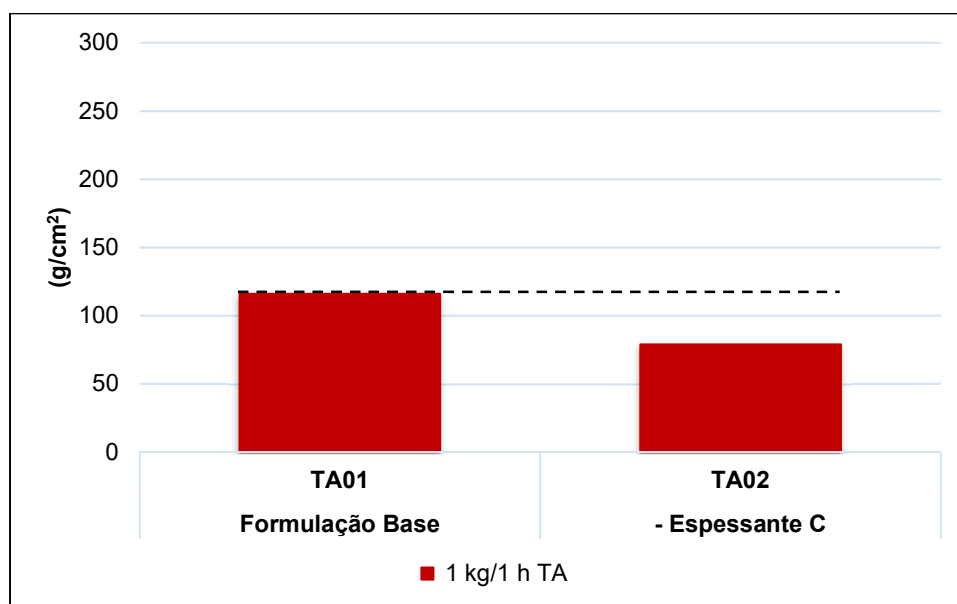


Figura 5.15- Resistência ao empilhamento das formulações TA01 e TA02.

2ª Secção – Aumento da Resistência ao Empilhamento

Nesta secção são apresentadas três formulações que têm como único objetivo otimizar a resistência ao empilhamento da tinta acetinada. As formulações estão representadas na tabela 5.16 e é de notar que todas elas conservaram as alterações aplicadas na tinta acetinada TA02.

A alteração introduzida na **formulação TA03** tem como base o resultado obtido na resistência ao empilhamento da formulação TA02, na qual a diminuição da percentagem mássica de espessante HEUR resultou na redução do *blocking* de valores superiores a 100 g/cm² para valores inferiores a 80 g/cm². Com o intuito de observar o comportamento da tinta aquando da remoção total deste espessante, criou-se a formulação TA03 e ajustou-se a percentagem mássica do modificador reológico B de modo a manter as viscosidades no intervalo requerido. O espessante B é composto por hidroxietil celulose (HEC), um espessante não associativo e não iónico que atua através da formação de uma rede tridimensional resultante da sua interação com a fase aquosa. Mais especificamente, este tipo de modificadores reológicos atuam através da formação de emaranhados de cadeia entre as moléculas de celulose dissolvidas na fase aquosa,

seguidamente as moléculas de celulose são hidratadas, o que contribui para uma redução da mobilidade das moléculas de água, resultando numa maior viscosidade [44].

Na **formulação TA04** foi introduzido um aditivo anti-blocking constituído por uma formulação aquosa de partículas inorgânicas, incluindo nanopartículas de zinco, o mesmo aditivo que foi introduzido com resultados satisfatórios nos esmaltes aquosos ED04 e ED05. Todavia, este aditivo provocou um espessamento exponencial da tinta, de modo a que esta ficou inutilizável, pelo que se criou a **formulação TA05**, na qual foi introduzido o aditivo anti-blocking B composto por uma emulsão de polissiloxano modificado com resina de silicone, também este empregue nos esmaltes, na formulação ED06, com resultados positivos na otimização da resistência ao empilhamento.

Tabela 5.16- Formulação das tintas acetinadas TA02, TA03, TA04 e TA05.

COMPONENTE	TA02 (%(m/m))	TA03 (%(m/m))	TA04 (%(m/m))	TA05 (%(m/m))
Água	9,80	9,70	8,700	8,70
Espessante B (hidroxietil celulose)	0,20	0,40	0,20	0,20
Agente Dispersante A (copolímero acrílico aniónico)	0,70	0,70	0,70	0,70
Conservante A (mistura aquosa de isotiazolinona e dimetanol dioxietileno)	0,30	0,30	0,30	0,30
Conservante B (mistura aquosa de carbendazim, n-octilisotiazolinona e diuron)	0,20	0,20	0,20	0,20
Agente Anti-espuma B (óleo mineral isento de silicone)	0,20	0,20	0,20	0,20
Agente Neutralizante B (solução a 25% de amónia)	0,20	0,20	0,20	0,20
Pigmento Branco B (dióxido de titânio - rutilo)	18,80	18,80	18,80	18,80
Carga A (carbonato de cálcio natural)	9,45	9,45	9,45	9,45
Agente Anti-espuma B (óleo mineral isento de silicone)	0,25	0,25	0,25	0,25
Dispersão Aquosa Polimérica (a cerca de 42%)	55,80	55,80	55,80	55,80
Coalescente B (2,2,4-trimetil-1,3-monoisobutirato de pentanodiol)	2,50	2,50	2,50	2,50
Coalescente A (propano-1,2-diol)	1,50	1,50	1,50	1,50
Agente Anti-blocking A (nanopartículas inorgânicas com óxido de zinco)	-	-	1,00	-
Espessante C (poliuretano ureia poliéter)	0,20	-	0,20	0,20
Agente Anti-blocking B (emulsão de um polissiloxano modificado com resina de silicone)	-	-	-	1,00
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00

Na tabela 5.17 apresentam-se os valores obtidos relativamente às propriedades do produto tal qual na caracterização destas formulações. A percentagem de resíduo sólido apresenta valores na mesma ordem de grandeza nas três formulações apresentadas. A maior variação, relativamente à formulação TA02, encontra-se na formulação TA03, cuja percentagem de componentes não voláteis aumenta 1,3%. Este aumento deverá ser resultante dos 0,20%(m/m) do espessante de HEC adicionados, sendo que de acordo com os dados obtidos na secção anterior a composição em compostos não voláteis do espessante HEUR não é significativa. A introdução dos novos aditivos nas formulações TA04 e TA05 resultou num aumento em 0,3 e em 0,4%, respetivamente, do resíduo sólido.

Os valores do pH das formulações TA03 e TA04 sugerem uma boa estabilidade das tintas acetinada, todavia, a formulação TA05 apresenta um valor de pH inferior a 7,5 o que poderá ter consequências quer na atividade do espessantes, na estabilidade da dispersão do pigmento ou na estabilidade da dispersão polimérica.

A concentração de pigmentos por volume mantém-se constante nestas formulações, tal como aconteceu até este ponto, dado não se ter alterado a contribuição de ligante, pigmento ou cargas na formulação.

Tabela 5.17- Propriedadedo produto tal qual das formulações TA03, TA04 e TA05.

CARACTERÍSTICA	TA03	TA04	TA05
Resíduo sólido (%)	55,1	54,1	54,2
Viscosidade ICI Cone&Placa (P)	1,6	3,2	1,5
Viscosidade Stormer (KU)	103	111	102
Viscosidade Brookfield (mPa.s)	11200	23750	8200
pH	8,6	8,6	7,1
Densidade a 23°C	1,295	1,274	1,267
CPV (%)	25,8	25,8	25,8
COV (g/dm³)	19,6	19,9	19,7

Em relação à influência das alterações nas viscosidades na formulação TA03 foi possível ajustar a gama de viscosidades com o espessante HEC porém verifica-se que a viscosidade Stormer está levemente superior à gama pretendida (90-100KU) e que a viscosidade de Brookfield aumentou em quase 4000 mPa.s o que pode implicar um pobre nivelamento da superfície de tinta após a aplicação com rolo.

Na formulação TA04 verifica-se o espessamento da tinta aquando da introdução do aditivo anti-blocking A. O comportamento verificado nesta tinta segue o mesmo comportamento verificado nos esmaltes aquando da introdução deste aditivo na formulação. Não foram encontrados quaisquer estudos que providenciassem uma explicação que justificasse o comportamento dos revestimentos quando lhes é adicionado um nano aditivo com partículas de óxido de zinco, pelo que se pode apenas assumir a ocorrência de uma reação entre este aditivo e um dos espessantes utilizados na formulação. Na tabela 5.22 é possível verificar que a gama de viscosidade sofreu um aumento em todas as taxas de corte, tornando a tinta pouco

viável. É de referir que com o passar do tempo a tinta espessou para níveis que a tornaram inutilizável, pelo não irão ser apresentados mais resultados relativos a esta formulação.

A introdução do aditivo anti-blocking B (TA05) não resultou numa grande variação das viscosidades, em comparação com as outras duas formulações. É possível verificar um ligeiro aumento da viscosidade Stormer para 102 KU, contudo o valor não é significativamente elevado e, por conseguinte, não deve ter consequências negativas na tinta. A viscosidade de Brookfield e a ICI Cone&Placa indicam um bom nivelamento do filme de tinta e facilidade no fluxo do rolo aquando da aplicação.

Posteriormente, realizou-se uma análise às propriedades gerais das formulações, cujos resultados estão apresentados na tabela 5.18 e na figura 5.16. É importante voltar a referir que os resultados da formulação TA04 não se encontram apresentados devido ao elevado espessamento da tinta que tornou impossível a sua aplicação e como tal a sua caracterização.

As duas formulações apresentam boas aplicabilidades, porém nenhuma das duas evidencia um aspeto de aplicação que possa ser considerado excelente. A tinta TA03 exhibe microespumas e bolhas de ar, contudo é a primeira formulação que possui uma excelente cobertura, que é um dos fatores de maior importância quando se pensa na função estética dos revestimentos. A tinta TA05 ostenta um filme sem defeitos, contudo a cobertura ainda está suscetível a melhorias. Ambas apresentam lacagens semelhantes que indicam um nivelamento quase excelente, todavia a formulação TA05 possui uma capacidade de nivelamento ligeiramente melhor, o que era esperado devido à menor viscosidade de Brookfield.

Tabela 5.18- Propriedades gerais das formulações TA03 e TA05.

CARACTERÍSTICA	TA03	TA05
Aplicabilidade (B – boa; R- razoável; M – má)	B	B
Aspeto da aplicação (0– ótimo; 5- péssimo)		
Fissuração	0	0
Escorrimento	0	0
Microespumas	1-2	0
Bolhas de ar	1	0
Cobertura	0	0-1
Lacagem	1	0-1
Parâmetros CIELab		
L	98,16	97,95
a	-0,95	-0,96
b	1,30	1,10
Razão de contraste (%)	93,65	94,53
Espessura filme seco (µm)	20	26

Os parâmetros CIELab não sofrem variações de grande ordem com a introdução das alterações nas formulações, revelando um elevado índice de brancura para as duas tintas e uma variação quase nula das outras tonalidades.

Relativamente à razão de contraste e à espessura do filme seco os resultados exibem ligeiras discrepâncias. A formulação TA03, que apresenta uma excelente cobertura (avaliação qualitativa em 0) no aspeto de aplicação, é a tinta que exhibe uma menor razão de contraste, com um valor inferior ao da formulação TA02 e TA05. Por outro lado, a tinta TA05 apresenta uma razão de contraste ligeiramente superior à obtida na formulação TA02 e uma avaliação qualitativa da cobertura igual à TA02 (avaliação em 0-1) e inferior à TA03.

Estas diferenças poderiam ser justificadas pelas diferentes espessuras do filme seco das tintas, no sentido em que apesar de uma formulação apresentar uma razão de contraste inferior se a sua espessura de filme seco for elevada poderá existir uma melhor cobertura do substrato, contudo tal não se verifica, visto que a TA03 tem a menor espessura de filme seco e é a que apresenta a melhor cobertura.

Na figura 5.16 estão representados os diferentes níveis de brilho das diferentes formulações desta secção e da formulação TA02, que atua como base para comparação. Na formulação TA03, a remoção do espessante HEUR e o conseqüente aumento do espessante HEC, promoveram um decréscimo do brilho nos ângulos de 60° e 85°. Na formulação TA05 verificou-se um comportamento contrário, em que a adição do aditivo à base de silicone promoveu o aumento do brilho nos dois ângulos. A variação do brilho nas duas formulações não é muito significativa, e, apesar da diminuição dos valores deste parâmetro na tinta TA03, ambas continuam a entrar na gama das tintas semi-brilhantes com um brilho inferior a 60 u.b. no ângulo de 60° e superior a 10 u.b. no ângulo de 85°.

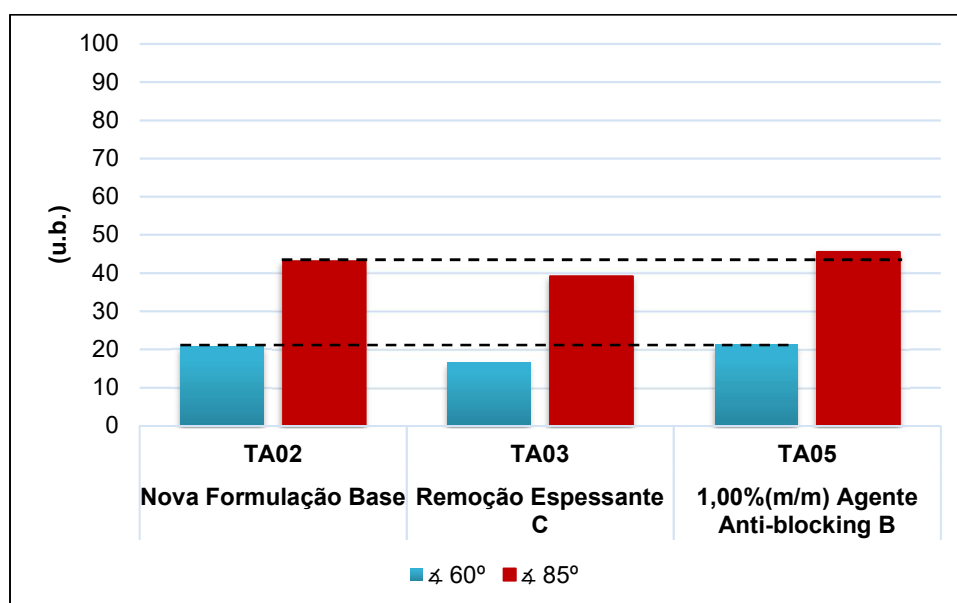


Figura 5.16- Brilho especular das formulações TA02, TA03 e TA05.

Subsequentemente, foram analisadas as propriedades de superfície das formulações. Aqui analisou-se a atuação das alterações nas formulações relativamente ao objetivo para o qual foram realizadas: a

resistência ao empilhamento. Na figura 5.17 estão representados graficamente os resultados obtidos, assim como a resistência ao empilhamento da tinta acetinada TA02.

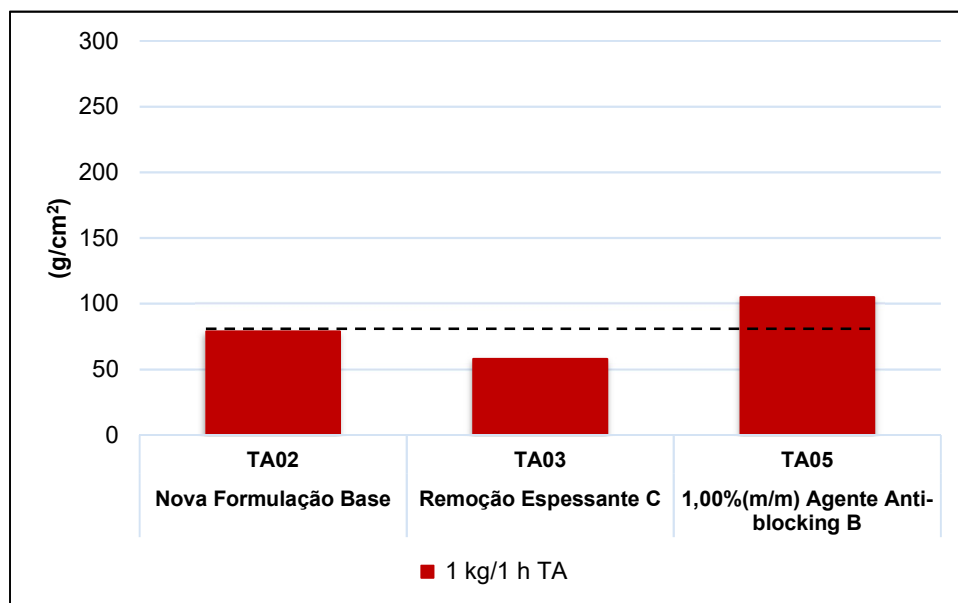


Figura 5.17 - Resistência ao empilhamento das formulações TA02, TA03 e TA05

A completa remoção do espessante HEUR (TA03) permitiu o aumento da resistência ao empilhamento para os melhores níveis obtidos no trabalho prático. Neste ponto volta a assumir-se que os segmentos hidrofóbicos do espessante, ao ligarem-se às partículas poliméricas, causam uma ação disruptiva no invólucro, constituído por polímeros duros, tornando-os mais macios e aumentando o *blocking* da tinta. Através da remoção deste espessante e do ajuste do espessante HEC na formulação, que não influencia as partículas poliméricas porque atua na fase aquosa, o ligante volta a atuar sem interferências no seu invólucro e as características dos monómeros duros ressaltam nesta característica.

A introdução do aditivo anti-blocking B não apresenta qualquer efeito nesta propriedade da tinta, pelo que os valores do *blocking* retornam para os obtidos na formulação TA01 (116 g/cm²). O resultado não era o esperado tendo em conta os valores obtidos, com a mesma quantidade deste aditivo, nos esmaltes aquosos. A única justificação coerente para a falta de atividade deste aditivo na prevenção do *blocking* é a incompatibilidade com um componente da formulação das tintas acetinadas, que não está presente nos esmaltes aquosos.

Em suma, nesta secção conclui-se que a **formulação TA03 vai ser a nova base de comparação para a formulação que irá ser referida na próxima secção**. O espessante de poliuretano (HEUR) revelou ter uma elevada influência na resistência ao empilhamento, pelo que a sua remoção total permitiu a diminuição do *blocking* para exatamente metade do valor obtido na formulação original. Esta alteração não causou alterações de grande ordem nas restantes propriedades da tinta, todavia, salientam-se a diminuição do brilho e da razão de contraste.

3ª Secção – Ajuste do Brilho

Na terceira secção procurou-se repor os níveis de brilho da formulação TA03 para valores semelhantes à formulação original. A formulação presente nesta secção está apresentada na tabela 5.19.

Tabela 5.19- Formulação da tinta acetinada TA06.

COMPONENTE	TA03 (%(m/m))	TA06 (%(m/m))
Água	9,70	8,20
Espessante B (hidroxietil celulose)	0,40	0,40
Agente Dispersante A (copolímero acrílico aniónico)	0,70	0,70
Conservante A (mistura aquosa de isotiazolinona e dimetanol dioxietileno)	0,30	0,30
Conservante B (mistura aquosa de carbendazim, n-octilisotiazolinona e diuron)	0,20	0,20
Agente Anti-espuma B (óleo mineral isento de silicone)	0,20	0,20
Agente Neutralizante B (solução a 25% de amónia)	0,20	0,20
Pigmento Branco B (dióxido de titânio - rutilo)	18,80	18,80
Carga A (carbonato de cálcio natural)	9,45	9,45
Agente Anti-espuma B (óleo mineral isento de silicone)	0,25	0,25
Dispersão Aquosa Polimérica (a cerca de 42%)	55,80	55,80
Coalescente B (2,2,4-trimetil-1,3- monoisobutirato de pentanodiol)	2,50	2,50
Coalescente A (propano-1,2-diol)	1,50	3,00
TOTAL	100,00	100,00

Na **formulação TA06** aumentou-se a percentagem mássica de propano-1,2-diol de 1,5%(m/m) para 3,0%(m/m). Este coalescente hidrofílico atua na fase aquosa e é comercialmente conhecido por conceder maiores níveis de brilho aos revestimentos. A sua influência no brilho dos revestimentos já foi estudada no caso dos esmaltes, com resultados não satisfatórios, porém decidiu-se que era relevante averiguar se o efeito da adição seria o mesmo nas tintas acetinadas.

Os valores obtidos relativamente às propriedades tal qual da formulação estão apresentados na tabela 5.20. A adição de uma maior percentagem de coalescente A não teve qualquer influência na percentagem de resíduo sólido, no CPV ou no pH do revestimento que permanecem praticamente constantes quando comparados com a formulação TA03, porém ocorre um ligeiro aumento da densidade.

As viscosidades são afetadas pela alteração efetuada, sendo que apenas a viscosidade de Brookfield permanece com valores semelhantes à formulação TA03, contudo verifica-se um aumento da viscosidade ICI Cone&Placa para valores que sugerem alguma resistência ao fluxo do rolo e um aumento da viscosidade Stormer para valores fora da gama aceitável.

O aumento das viscosidades, aquando do aumento da percentagem de propano-1,2-diol, na formulação também foi identificado na primeira secção dos esmaltes aquosos, e tal como foi referido pode estar associado ao inchaço das partículas poliméricas (aumento do tamanho médio de partícula) resultante da partição do coalescente na fase polimérica ou à interação do espessante B com o coalescente A, visto o coalescente ser hidrofílico e apresentar uma elevada afinidade com a água, fase onde atua o espessante.

Nesta fase volta a ser importante analisar qual a influência que o aumento do coalescente A apresentou no valor dos compostos orgânicos voláteis das tintas. Tal como ocorreu nos esmaltes aquosos, aqui volta a verificar-se um aumento em quase 100% deste valor com a adição de mais 1,50 % do coalescente A na formulação, o que indica a elevada contribuição em compostos orgânicos voláteis que este coalescente possui. Apesar do aumento, este valor continua a encontrar-se dentro do limite máximo de COVs para este tipo de revestimentos, que é igual a 100 g/dm³, de acordo com a Diretiva Europeia 2004/42/EC.

Tabela 5.20- Propriedades do produto tal qual da formulação TA06.

CARACTERÍSTICA	TA06
Resíduo sólido (%)	55,2
Viscosidade ICI Cone&Placa (P)	4,0
Viscosidade Stormer (KU)	106
Viscosidade Brookfield (mPa.s)	11600
pH	8,4
Densidade a 23°C	1,292
CPV (%)	25,8
COV (g/dm ³)	39,0

Posteriormente, foi realizada uma análise às propriedades gerais da formulação, representada na tabela 5.21.

A tinta TA06 volta a exibir uma boa aplicabilidade, com a introdução de uma maior percentagem do coalescente A, porém os defeitos apresentados no aspeto de aplicação da tinta TA03 permanecem nesta formulação, onde ocorre uma ligeira formação de microespumas e de bolhas de ar. De salientar a excelente cobertura e a lacagem, que apesar de não ser perfeita, apresenta um bom nivelamento ao contrário do que era esperado devido à elevada viscosidade de Brookfield. Os parâmetros CIELab não sofrem alterações pelo que conferem o mesmo nível de brancura ao substrato.

Tabela 5.21- Propriedades gerais da formulação TA06.

CARACTERÍSTICA	TA06
Aplicabilidade (B – boa; R- razoável; M – má)	B
Aspetto da aplicação (0– ótimo; 5- péssimo)	
Fissuração	0
Escorrimento	0
Microespumas	1-2
Bolhas de ar	1
Cobertura	0
Lacagem	1
Parâmetros CIELab	
L	98,03
a	-0,96
b	1,30
Razão de contraste (%)	93,35
Espessura filme seco (µm)	18

Relativamente ao brilho especular, na figura 5.18 é possível comparar o brilho especular das formulações TA03 e TA06. O aumento da percentagem de coalescente A permitiu o aumento dos níveis de brilho, no entanto esse aumento foi muito ligeiro e não permitiu atingir os valores obtidos na formulação original. Este coalescente permitiu a formação de uma superfície mais homogénea que a formada em TA03, pelo que se tornou possível obter uma maior reflexão da luz na superfície do filme.

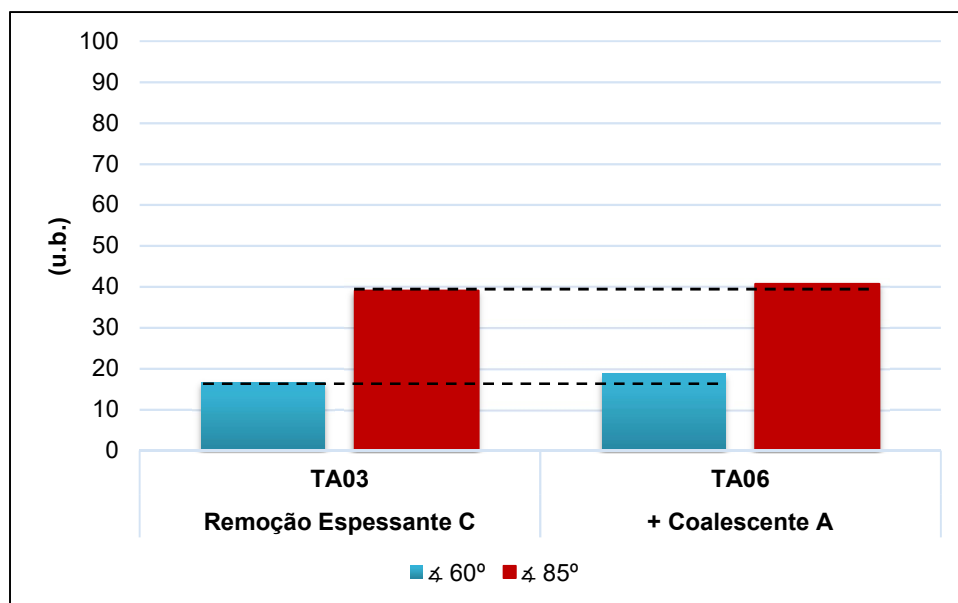


Figura 5.18- Brilho especular das formulações TA03 e TA06.

Finalmente, é importante verificar a influência da alteração efetuada na resistência ao empilhamento. O resultado obtido, assim como o resultado da formulação TA03, estão representados graficamente na figura 5.19 para uma melhor visualização e comparação de valores.

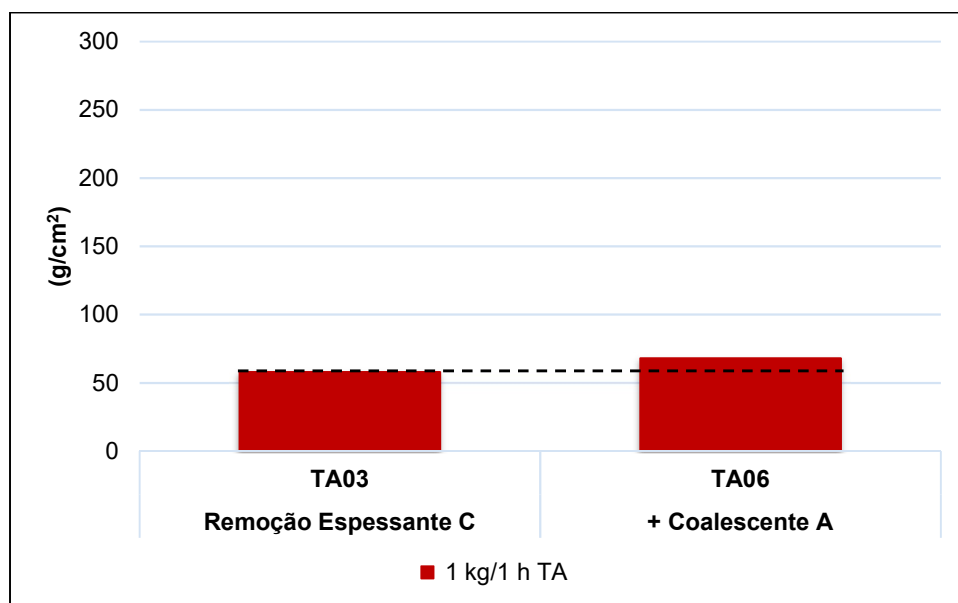


Figura 5.19- Resistência ao empilhamento das formulações TA03 e TA06.

O resultado obtido para este parâmetro foi igual a 68 g/cm², o que revela que a adição de uma maior quantidade de propano-1,2-diol influencia negativamente esta propriedade. Comparativamente à formulação TA03, verifica-se um aumento de 10 g/cm², o que não pode ser considerado um incremento significativo. Este aumento já tinha sido estudado nos esmaltes aquosos, nos quais o aumento do coalescente A também resultou no aumento do *blocking*, porém nas tintas acetinadas o efeito não foi tão evidente. O incremento pode dar-se devido a variadas causas, as mais pertinentes são o facto de este aditivo ser considerado um aditivo de superfície, e, como tal, atua na superfície do revestimento. Assim, aquando da secagem o composto migra em direção à superfície do filme e, como o composto tem na sua presença glicóis, provoca o aumento da pegajosidade do filme.

4ª Secção - Envelhecimento em QUV

Nesta secção volta a ser abordado o comportamento de determinadas formulações após o envelhecimento em QUV, com o objetivo de simular o comportamento dos revestimentos no exterior por um período indefinido. Tal é realizado através da avaliação da resistência do filme e das alterações provocados no revestimento após a sua exposição a um determinado número de ciclos de raios ultravioletas e de condensação.

Na tabela 5.22 estão representados os resultados das formulações que apresentaram uma otimização positiva da propriedade em estudo, isto é, na resistência ao empilhamento. Como tal, será estudado o comportamento da formulação original (TA01) que servirá como base de comparação, da formulação TA03 no sentido de verificar o efeito que a remoção do espessante HEUR tem na durabilidade

da tinta e a formulação TA06, para estudar o efeito que o aumento do propano-1,2-diol apresenta nesta mesma característica.

Tabela 5.22- Características após envelhecimento artificial das tintas acetinadas TA01, TA03 e TA06.

CARACTERÍSTICA	TA01	TA03	TA06
Brilho (u.b.)			
∠ 20°	3,1	3,3	3,3
∠ 60°	17,5	18,0	16,8
∠ 85°	56,2	45,9	45,7
Amarelecimento/ Variação cor (u.a.)			
Δb	0,44	0,15	0,26
ΔE	0,53	0,23	0,27
Defeito (0– ótimo; 5- péssimo)			
Fissuração	0	0	0
Crateras	0	0	0
Gizamento	0	0	0
Empolamento	0	0	0
Bolhas de ar	0	0	0

Na figura 5.20 estão representadas graficamente as comparações do brilho medido previamente e posteriormente ao QUV.

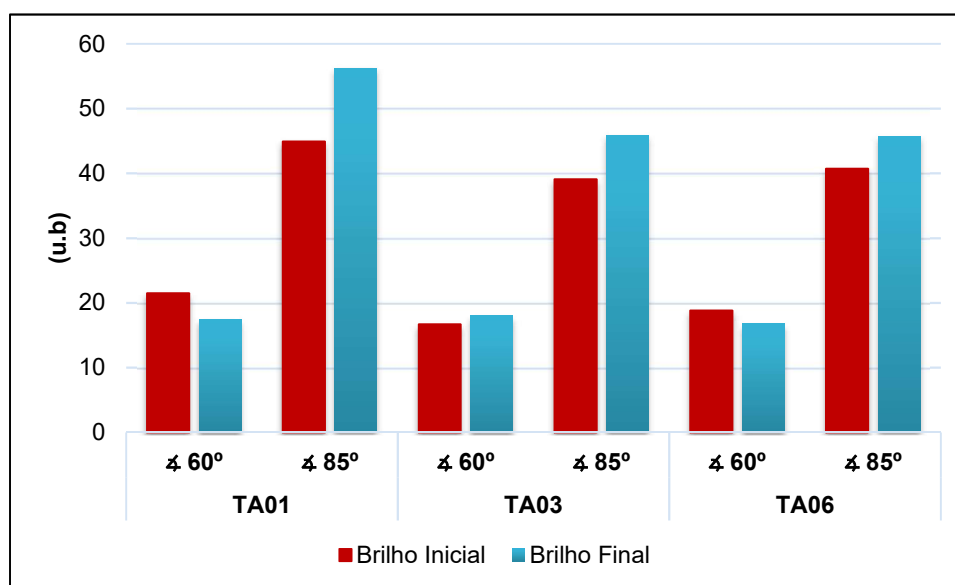


Figura 5.20- Variação do brilho especular com o envelhecimento em QUV das formulações TA01, TA03 e TA06.

Ao contrário do que se verificou nos esmaltes, em que ocorreu uma diminuição do brilho após as 672 horas na câmara de QUV nos dois ângulos analisados, nas tintas acetinadas é apresentado um comportamento totalmente oposto, que é caracterizado pelo aumento dos níveis de brilho no ângulo de 85°.

A tinta que apresenta o melhor comportamento, no que diz respeito aos níveis de brilho, é a TA06 onde a variação de brilho nos dois ângulos é menor, aumento do brilho no ângulo de 85° igual a 5,0 u.b e uma diminuição no ângulo de 60° em 2,0 u.b.. Todas as três formulações continuam a seguir o requisito de brilho imposto pela Norma Portuguesa 4378:1999, ou seja, a apresentar um brilho inferior ou igual a 60 u.b no ângulo de 60° e um brilho superior a 10 u.b. no ângulo de 85°.

Relativamente à alteração de cor, a análise aos parâmetros amarelecimento e alteração de cor não demonstrou valores significativos. As tintas TA03 e TA06 apresentaram um menor amarelecimento e uma menor variação global de cor relativamente à formulação original, porém todos os valores são substancialmente baixos e não interferem na escolha da melhor formulação.

Finalmente, no que diz respeito aos defeitos que apareceram no filme após a aplicação deste método, não se verificou o aparecimento de qualquer tipo fissuras, crateras, gizamento, empolamento ou bolhas de ar, pelo que todos os filmes podem ser considerados resistentes à intempérie e ao envelhecimento.

5.3. Tintas de Interior/Exterior

As tintas de interior/exterior apresentam propriedades completamente diferentes, comparativamente aos outros tipos de revestimentos abordados anteriormente. Isto acontece porque até ao momento existiu um foco nos níveis de brilho, visto tratar-se de tintas de alto e semi-brilho. Nas tintas de interior/exterior, caracterizadas por um CPV, cujo intervalo de valores está compreendido entre o intervalo característico das tintas de exterior e das tintas mate, começam então a ser abordadas características como a resistência à fissuração a espessuras elevadas e a resistência à esfrega húmida.

As tintas neste grupo encontram-se divididas em duas secções, nas quais, tal como nos revestimentos previamente estudados, estão explicitadas as formulações que foram produzidas assim como as propriedades do produto tal qual e de produto aplicado que foram analisadas aquando da sua caracterização. O perfil de ensaios que foi aplicado a todas as amostras encontra-se explicito na tabela 5.23 e volta a ser importante referir que qualquer alteração realizada nas percentagens mássicas dos componentes das formulações foi seguida de um ajuste na quantidade de água, de modo a que a formulação perfaça um total de 100%(m/m).

Tabela 5.23- Perfil de ensaios aplicado nas tintas de interior/exterior.

PROPRIEDADE PRODUTO TAL QUAL
Resíduo Sólido
Viscosidade ICI Cone&Placa Stormer Brookfield
pH
Densidade
PVC
PROPRIEDADES GERAIS
Aplicabilidade
Aspeto de Aplicação
Lacagem
Parâmetros CIELab
Resistência à Fissuração a Espessuras Elevadas
Resistência à Esfrega Húmida – Ciclos (DIN)
Resistência à Esfrega Húmida – Perda de Espessura (ISO)
PROPRIEDADES APÓS ENVELHECIMENTO
Envelhecimento em QUV (672 horas)

A **primeira secção** tem início na formulação original (TIE01) que foi a base para as alterações realizadas nas formulações seguintes e que permitiu identificar o ponto a otimizar: resistência à fissuração a espessuras elevadas (*mud-cracking*). Determinada a propriedade a otimizar, criaram-se sete novas

formulações (TIE02 - TIE08) nas quais foram alteradas as percentagens mássicas das cargas inicialmente presentes, e foram removidas ou adicionadas cargas que foram identificadas como tendo influência no desempenho desta característica específica.

Na **segunda secção** foi avaliado o comportamento das formulações que apresentaram maior potencial na primeira secção, após a sua permanência por 672 horas numa camara de QUV.

1ª Secção – Aumento da Resistência à Fissuração

Na tabela 5.24 estão apresentadas as formulações de todas as tintas de interior/exterior presentes neste capítulo. Todas as formulações apresentadas nesta secção têm como objetivo único avaliar o impacto das diversas cargas, assim como da conjugação das mesmas, na otimização da resistência à fissuração do revestimento.

Na **formulação TIE02**, aumentou-se a percentagem mássica das cargas A e E, constituídas por carbonato de cálcio natural, com diferentes tamanhos médios de partícula, 2 e 5 µm respetivamente. As cargas de carbonato de cálcio referidas são cargas constituídas por partículas de fina dimensão com forma cúbica/nodular e baixas absorções de óleo (Carga A - 18,0 g/100g e Carga E - 16,0 g/100g), têm um índice de refração igual a 1,65 e são muitas vezes utilizadas como um elemento redutor de preço, pois permitem diminuir o consumo de dióxido de titânio [60].

Na **formulação TIE03**, introduziu-se à formulação original uma carga de silicato de alumínio (carga C) e mantiveram-se todas as restantes cargas com os valores de percentagem mássica iguais aos da formulação base. A carga de silicato de alumínio em questão, também conhecida por caulino, apresenta um tamanho médio de partícula que pode variar entre os 0,5 e os 3,5 µm, com uma absorção de óleo igual a 50 g/100g e um índice de refração de 1,57 [60]. Os caulinos são conhecidos pelo seu formato lamelar, que pode trazer diversos benefícios às propriedades mecânicas do revestimento (referido no capítulo 1) e por permitirem melhorar a opacidade, reduzindo a percentagem em dióxido de titânio.

Na **formulação TIE04**, voltou-se a introduzir uma nova carga na formulação original, desta vez uma carga de silicato de potássio e alumínio hidratado (carga D) e mantiveram-se as quantidades originais das restantes cargas. A carga de silicato de magnésio e alumínio hidratado, também conhecida por muscovite, é uma carga lamelar com uma absorção de óleo igual a 50g/100g e índice de refração e tamanho médio de partícula desconhecidos [60].

Na **formulação TIE05**, introduziu-se a mesma quantidade das cargas introduzidas nas formulações TIE03 e TIE04 e mantiveram-se os valores da percentagem mássica das restantes cargas.

Na **formulação TIE06**, também esta com base na formulação original (TE01), removeu-se completamente a carga B, constituída por silicato de magnésio hidratado. Esta é uma carga quimicamente inerte, de formato lamelar com tamanho médio de partícula igual a 5 µm, com uma absorção de óleo que assume valores perto das 40 g/100g e um índice de refração caracterizado por valores que atingem os 1,60 [60].

Tabela 5.24- Formulação das tintas de interior/exterior TIE01, TIE02, TIE03, TIE04, TIE05, TIE06, TIE07 e TIE08.

COMPONENTE	TIE01 (%(m/m))	TIE02 (%(m/m))	TIE03 (%(m/m))	TIE04 (%(m/m))	TIE05 (%(m/m))	TIE06 (%(m/m))	TIE07 (%(m/m))	TIE08 (%(m/m))
Água	33,50	31,50	30,50	30,50	27,50	36,50	33,50	33,50
Agente Quelante (polifosfato de sódio)	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Agente Dispersante A (copolímero acrílico aniônico)	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Conservante A (mistura aquosa de isotiazolinona e dimetanol dioxietileno)	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Conservante B (mistura aquosa de carbendazim, n-octilisotiazolinona e diuron)	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70
Agente Antiespuma B (óleo mineral isento de silicone)	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Agente Neutralizante B (solução a 25% de amónia)	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Pigmento Branco B (dióxido de titânio - rutilo)	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00
Carga B (silicato de magnésio hidratado)	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	--	--	--
Carga C (silicato de alumínio)	--	--	3,00	--	3,00	--	--	--
Carga D (silicato de potássio e alumínio hidratado)	--	--	--	3,00	3,00	--	--	3,00
Carga A (carbonato de cálcio natural)	11,00	12,00	11,00	11,00	11,00	11,00	11,00	11,00
Carga E (carbonato de cálcio natural)	15,00	16,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
Carga F (clorito de talco)	--	--	--	--	--	--	3,00	--
Agente Anti-espuma B (óleo mineral isento de silicone)	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Dispersão Aquosa Polimérica (a cerca de 42%)	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
Espessante C (copolímero não iônico de uretano)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,60	1,00	1,00
Coalescente B (2,2,4-trimetil-1,3- monoisobutirato de pentanodiol)	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

A **formulação TIE07**, tem como base a formulação TIE06, ou seja, não apresenta a carga B na sua formulação, no entanto, foi introduzido um clorito de talco (carga F) caracterizado por um tamanho médio de partícula igual a 2,2 µm e uma absorção de óleo perto dos 60g/100g [60].

A **formulação TIE08**, volta a ter como base a formulação TIE06, contudo nesta volta a introduzir-se 3%(m/m) da carga D, constituída por silicato de magnésio e alumínio hidratado, com uma absorção de óleo igual a 50g/100g e índice de refração e tamanho médio de partícula desconhecidos [60].

Na tabela 5.25 apresentam-se os valores obtidos relativamente às propriedades do produto tal qual para as diferentes tintas de interior/exterior.

Tabela 5.25- Propriedades do produto tal qual das formulações TIE01, TIE02, TIE03, TIE04, TIE05, TIE06, TIE07 e TIE08.

CARACTERÍSTICA	TIE01	TIE02	TIE03	TIE04
Resíduo sólido (%)	50,7	54,2	55,0	55,1
Viscosidade ICI Cone&Placa (P)	1,4	0,8	1,8	1,2
Viscosidade Stormer (KU)	82	91	95	96
Viscosidade Brookfield (mPa.s)	1500	1500	1850	2675
pH	8,3	8,1	8,4	8,0
Densidade a 23°C	1,408	1,434	1,446	1,446
CPV (%)	62,3	63,5	62,3	62,3
CARACTERÍSTICA	TIE05	TIE06	TIE07	TIE08
Resíduo sólido (%)	57,8	48,8	52,0	53,6
Viscosidade ICI Cone&Placa (P)	1,4	1,0	1,3	1,4
Viscosidade Stormer (KU)	107	85	90	90
Viscosidade Brookfield (mPa.s)	4100	1425	2075	2350
pH	8,2	8,0	9,2	8,8
Densidade a 23°C	1,478	1,369	1,411	1,409
CPV (%)	62,3	60,5	--	61,0

Começando por analisar as percentagens de resíduo sólido é possível verificar a existência de uma elevada gama de valores ao longo de todas as formulações. Tendo em consideração que as percentagens mássicas de pigmento, ligante e cargas são os principais fatores que contribuem para este parâmetro, e que os dois primeiros se mantêm constantes em todas as tintas apresentadas, de acordo com a correlação apresentada na figura 5.21, verifica-se que os maiores valores obtidos para este parâmetro estão diretamente associados às formulações com uma maior percentagem mássica de cargas.

A correlação existente entre a percentagem mássica total de cargas presentes em cada formulação e a %RS volta a verificar-se para parâmetros como a viscosidade Stormer e a densidade dos revestimentos. Tal é facilmente verificado através dos dados obtidos para tinta de interior/ exterior com maior %(m/m) total de cargas, aTIE05 que é constituída por 35%(m/m) de cargas e apresenta o maior valor de densidade - 1,478 – tal como a maior viscosidade Stormer – 107 KU. Se observarmos os dados obtidos para a tinta com

a menor $\%$ (m/m) total de cargas, a TIE06, volta a verificar-se que, com 26 $\%$ (m/m) de cargas, apresenta o menor valor de densidade – 1,369 – e o um dos menores valores de viscosidade Stormer – 85 KU.

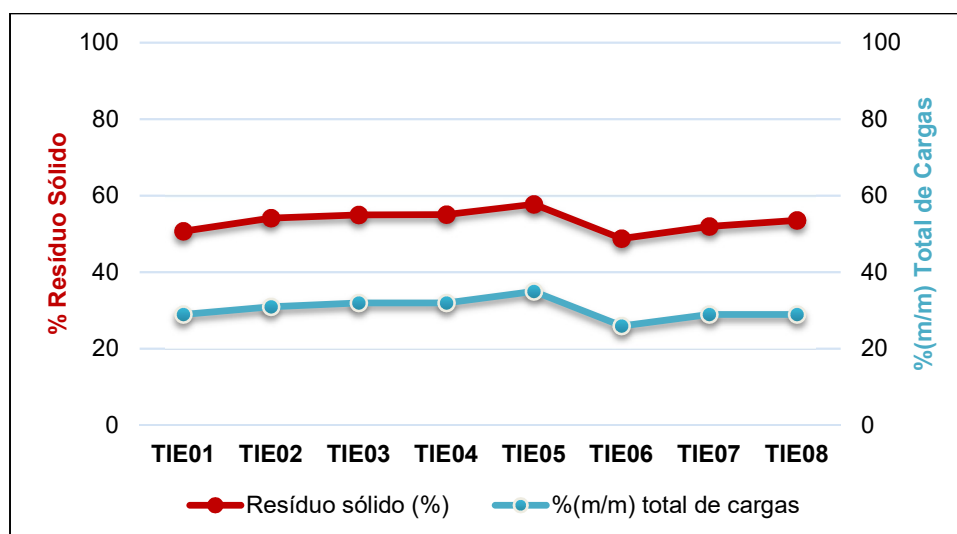


Figura 5.21- Correlação entre a porcentagem de resíduo sólido e a porcentagem mássica total de cargas presentes nas formulações.

A concentração de pigmentos por volume (CPV) é outro parâmetro que se correlaciona com a variação da $\%$ (m/m) total de cargas presente nas formulações, pelo que é possível observar uma variação dos valores de CPV. De acordo com o intervalo referido para o CPV das tintas de exterior - [35-50] % - e das tintas de interior mate – [70-85] % -, é possível concluir que os valores apresentados na tabela 5.25 se encontram entre estas gamas típicas, o que é esperado para as tintas de interior/exterior. Tal acontece, principalmente, devido ao teor em ligante nas formulações, que é inferior a 30 $\%$ (m/m), o limite inferior do intervalo teórico da quantidade de ligante para as tintas de exterior, e superior a 16 $\%$ (m/m), o limite superior do intervalo da quantidade de ligante para as tintas interior mate. Estes valores indicam a formação de filmes com maior porosidade, que, se for controlada, permite a obtenção de uma melhor permeabilidade ao vapor de água, o que diminui o risco de empolamento.

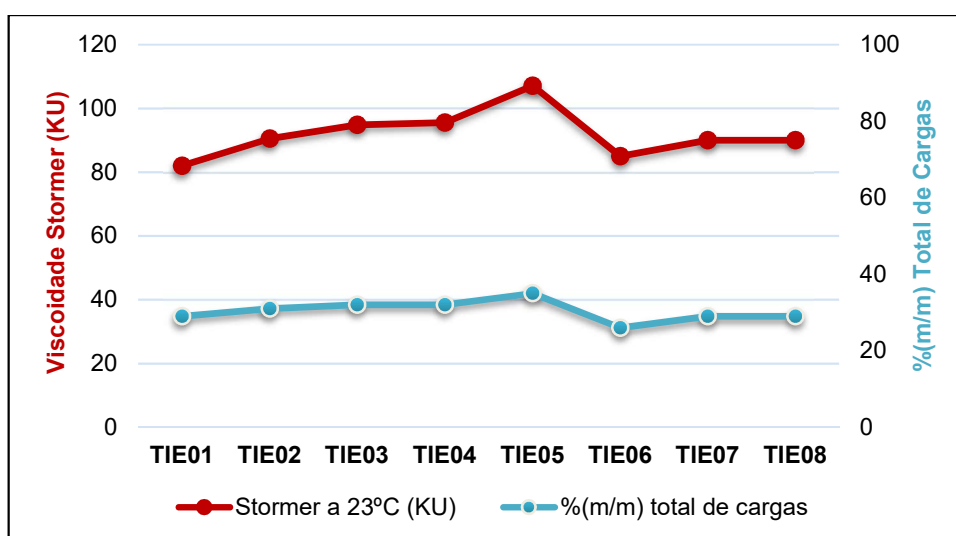


Figura 5.22- Correlação entre a viscosidade Stormer e a porcentagem mássica total de cargas presentes nas formulações.

A análise das viscosidades ICI Cone&Placa e de Brookfield não revela uma influência significativa da variação das quantidades ou tipos de cargas nas propriedades de aplicação dos revestimentos. Apenas a viscosidade Stormer apresenta uma dependência direta destas alterações, como é possível observar na figura 5.22. De modo geral, a análise das viscosidades indica que as 8 tintas apresentam uma boa aplicabilidade sem que exista resistência ao fluxo do rolo aquando da aplicação e com um bom nivelamento.

De referir que nas tintas de interior/exterior não se procedeu a nenhuma alteração a nível da quantidade de coalescentes ou ligante pelo que não ocorreram alterações de elevada ordem na quantidade de compostos voláteis nas tintas, assim, todas as tintas aqui apresentadas apresentam cerca de 0,50 g/dm³ em compostos orgânicos voláteis.

Posteriormente foi realizada uma análise às propriedades gerais das formulações, representadas na tabela 5.26 e nas figuras 5.23, 5.24 e 5.25.

Todas as tintas de interior/exterior exibem uma boa aplicabilidade como era previsto pela análise das viscosidades. No aspeto de aplicação não ocorre o aparecimento de qualquer tipo de defeitos no filme e todos apresentam um excelente nivelamento. A única característica a salientar relativamente ao aspeto de aplicação é a cobertura do substrato, que difere em algumas formulações. Era esperado que o revestimento com maior cobertura correspondesse ao revestimento que apresentasse a melhor razão de contraste, todavia ao contrário do esperado a formulação original com uma razão de contraste igual a 91,71% apresenta a pior avaliação neste parâmetro com o valor qualitativo 1, ao contrário da TIE06 que tem uma razão de contraste igual 89,16% e apresenta uma avaliação em 0-1. A formulação TIE05 apresenta uma cobertura excelente, com uma razão de contraste 93,59%, quando a que deveria apresentar a melhor cobertura era a TIE04 que tem a maior razão de contraste igual a 94,71%.

A prévia análise realizada à cobertura já permitiu verificar as grandes diferenças que ocorrem na razão de contraste dos diferentes revestimentos, alterações que estão associadas ao poder de cobertura que cada carga detém. Na figura 5.23 observa-se a representação gráfica das diferentes razões de contraste.

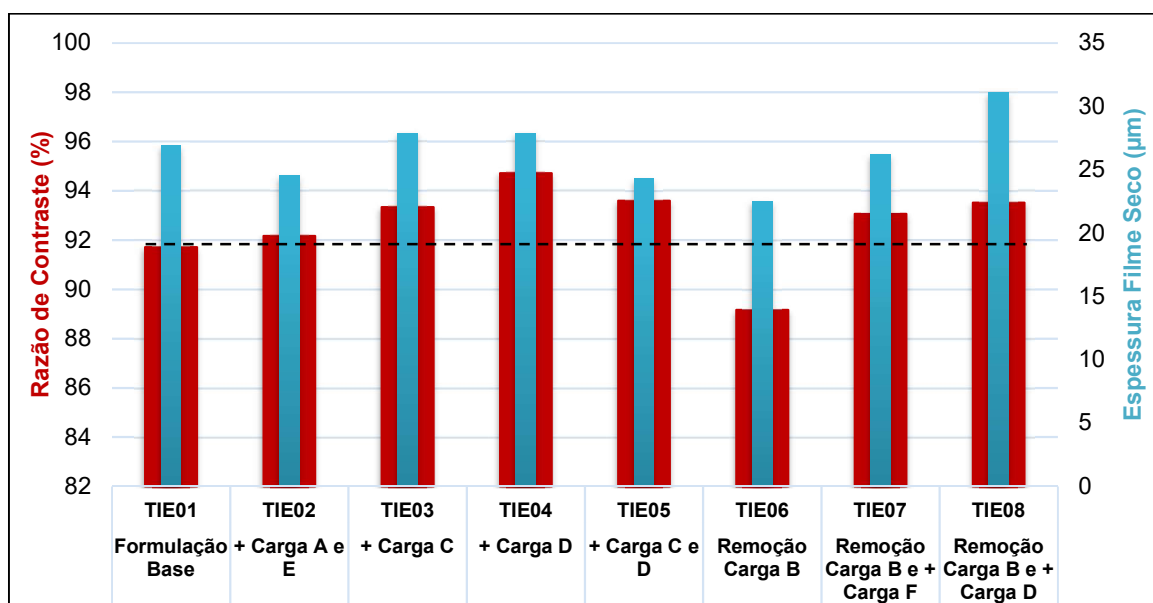


Figura 5.23- Razão de contraste das tintas de interior/exterior.

Tabela 5.26- Propriedades gerais das formulações TIE01, TIE02, TIE03, TIE04, TIE05, TIE06 e TIE08.

CARACTERÍSTICA	TIE01	TIE02	TIE03	TIE04	TIE05	TIE06	TIE07	TIE08
Aplicabilidade (B- boa; R- razoável; M- má)	B	B	B	B	B	B	B	B
Aspeto da aplicação (0- ótimo; 5- péssimo)								
Fissuração	0	0	0	0	0	0	0	0
Escorrimento	0	0	0	0	0	0	0	0
Microespumas	0	0	0	0	0	0	0	0
Bolhas de ar	0	0	0	0	0	0	0	0
Cobertura	1	1	0-1	0-1	0	0-1	0-1	0-1
Lacagem	0	0	0	0	0	0	0	0
Parâmetros CIELab								
L	95,43	95,84	95,80	95,70	96,10	95,84	96,34	95,92
a	-1,08	-1,04	-0,97	-0,99	-0,88	-1,50	-1,00	1-,09
b	0,68	0,95	1,12	1,53	1,89	0,48	0,97	1,24

Na análise deste parâmetro é de referir os seguintes efeitos da introdução ou remoção das cargas nas formulações: a razão de contraste aumentou aquando da adição de cargas com pequeno TMP e elevado índice de refração (TIE03, TIE04, TIE07 e TIE08), isto é, quanto menor é o tamanho médio de partícula melhor é a otimização do espaçamento entre as partículas dispersas de pigmento e, conseqüentemente, maior é a opacidade da tinta. Na formulação TIE06 a completa remoção da carga B, um silicato de magnésio hidratado, resultou na diminuição da razão de contraste para valores inferiores a 90,0%, o que não é aceitável para uma tinta de interior/exterior, pelo que se verifica a importância que o talco apresenta para o poder opacificante do revestimento.

Outra propriedade que pode ser influenciada pela adição ou remoção de cargas a um revestimento são os parâmetros CIELab, que como é possível analisar na tabela 5.26 apresentam diversas variações. Isto acontece porque as cargas, ao contrário do pigmento de dióxido de titânio que possui níveis de brancura próximos dos 100%, podem possuir diversas tonalidades, desde tons mais brancos a tons mais acinzentados dependendo das impurezas que contêm. Contudo, todas as tintas apresentam elevados índices de brancura (L) e as variações nas restantes tonalidades não são significativas para o aspeto do produto final.

A próxima propriedade a analisar é a resistência à fissuração, o objetivo de otimização proposto para este grupo de tintas. A fissuração ocorre como consequência da criação de *stress* provocado por mudanças no volume durante a secagem (evaporação da água) e consiste no aparecimento de descontinuidades no filme que permitem um contacto direto entre o substrato e o meio ambiente, o que pode resultar na corrosão do substrato ou na perda de adesão entre o revestimento e a superfície [57]. Existem diversos fatores que contribuem para o aparecimento de fissuras no filme como [14]:

- A tinta conter uma combinação desfavorável de cargas, com tamanhos de partículas excessivamente pequenas;
- Uma grande quantidade de partículas sólidas, ou pigmentos e cargas, também pode causar *stress* nos filmes;
- Um substrato altamente absorvente ou uma tinta muito diluída pode também induzir rachaduras de contração;
- A aplicação não uniforme da tinta leva à secagem de uma camada muito grossa, resultando também em rachaduras por retração;
- Cargas e pigmentos com elevadas absorções de óleo provocam um maior consumo do ligante, provocando um *stress* crítico que pode levar o filme a rachar devido à tensão que se acumula durante a formação do filme.

Na figura 5.24 estão representados graficamente os resultados obtido para a resistência à fissuração das formulações.

A formulação original apresenta a menor resistência à fissuração obtida, comparativamente às outras tintas, pelo que todas as restantes podem ser consideradas otimizadas. Na tinta TIE02, com o aumento do CPV, ocorre uma tendência para um aumento desta resistência devido à formação de um filme mais poroso,

o que permite que a água das camadas mais profundas evapore sem causar fissuras [58]. A tinta TIE03 exibe um resultado inesperado, pois a carga C apresenta uma elevada absorção de óleo (cerca de 50g/100g) e um pequeno TMP, dois dos fatores que contribuem para o aparecimento de fissuras, contudo o filme só fatura a seguir aos 1400 µm de espessura húmida, o segundo melhor resultado obtido. A introdução de silicato de potássio e alumínio hidratado (TIE04, TIE05 e TIE08) ou de clorito de talco (TIE07) resulta numa diminuição deste parâmetro relativamente às tintas anteriores (TIE02 e TIE03), o que ocorre devido a estas cargas apresentarem uma elevada absorção de óleo, o que aumenta o consumo de ligante e consequentemente a tensão da película. A tinta TIE06 decorrente da remoção do silicato de magnésio hidratado, com uma elevada absorção de óleo (cerca de 40 g/100g), apresenta uma excelente resistência, sem o aparecimento de qualquer tipo de fissuras, porém, esta vem acompanhada de uma razão de contraste inferior a 90% como foi referido anteriormente.

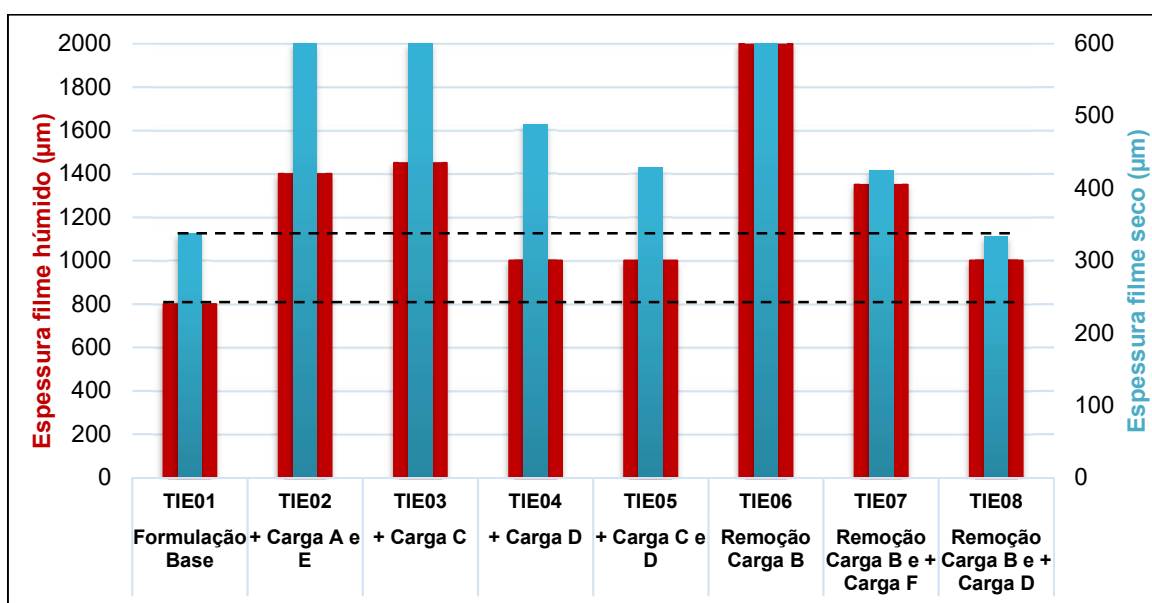


Figura 5.24- Resistência à fissuração das tintas de interior/externo.

A última propriedade a analisar é a resistência à esfrega húmida, representada graficamente na figura 5.25. Existem diversas variações do número de ciclos a que cada tinta resiste aquando da realização deste método, porém todas as formulações apresentam um desgaste mínimo do filme, com uma avaliação em classe 1 no método ISO. As formulações TIE01, TIE02 e TIE03 conseguiram completar 5000 ciclos sem que o substrato ficasse completamente visível, pelo que são consideradas resistentes à esfrega húmida. As tintas TIE03, TIE04, TIE05 e TIE08 completam mais de 4000 ciclos, pelo que não podem ser consideradas resistentes à esfrega húmida, contudo estes valores, provocados pela introdução das cargas C e D, são bastante aceitáveis. Na tinta TIE06, a remoção da carga constituída por talco provoca um decréscimo acentuado neste parâmetro, e a tinta pode ser apenas classificada como resistente à lavagem, assim como a TIE07.

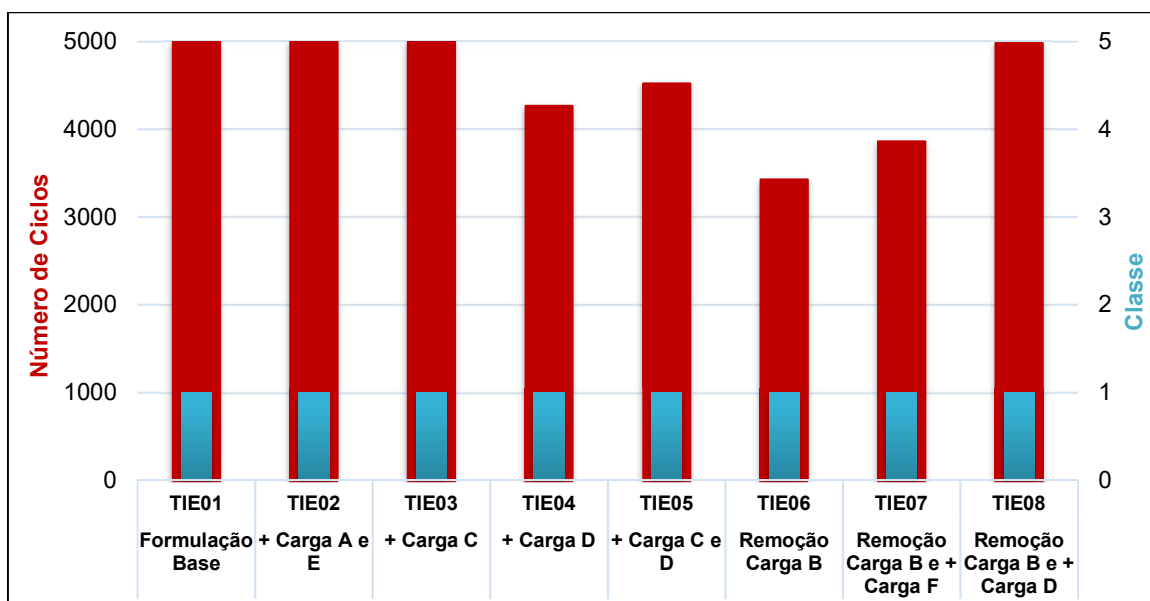


Figura 5.25- Resistência à esfrega húmida DIN e ISO das tintas de interior/exterior.

2ª Secção - Envelhecimento em QUV (672 horas)

Por fim, é necessário a aplicação de um método que permita prever o comportamento destas tintas no exterior, onde vão estar expostas a elementos como vento e chuva, que podem causar a sua deterioração. Na análise do envelhecimento em QUV optou-se por avaliar o comportamento de 4 formulações. Apesar de ter sido atingido o objetivo de otimizar a resistência à fissuração em todas as amostras formuladas, muitas das vezes essa melhoria veio a custo da diminuição da resistência à esfrega húmida. Nas tintas de interior/exterior é importante encontrar a melhor conjugação entre estes dois parâmetros. Como tal, vai ser analisada a formulação original (TIE01) que servirá como base de comparação e as formulações TIE02 e TIE03 que apresentam a melhor conjugação de resultados entre a REH e o *mud-cracking*. A título de curiosidade científica também irá ser analisada a formulação TIE06, que não apresentou fissuras a espessuras elevadas, porém ficou caracteriza da pela diminuição acentuada da razão de contraste e da REH, com o intuito de verificar o efeito que a remoção do talco apresenta no comportamento da formulação quando esta é sujeita ao envelhecimento em QUV.

A análise ao amarelecimento e à variação global de cor permite afirmar que nenhuma das quatro tintas apresenta uma tendência elevada na alteração de tonalidade, com os valores mais altos obtidos a rondar os 1,00 u.a.. Entre as formulações TIE02 e TIE03, a que apresenta melhores resultados em termos de amarelecimento, é a tinta TIE02, contudo a TIE03 apresenta um gizamento mínimo. A tinta TIE06, na qual se removeu a carga constituída por talco, apresenta os melhores resultados no que diz respeito à variação de cor e ao amarelecimento, porém os resultados obtidos para as restantes tintas não são muito distantes destes valores.

Relativamente aos defeitos desenvolvidos, pode verificar-se que as formulações TIE01, TIE02 e TIE03 apresentam um gizamento mínimo, contudo o gizamento na tinta TIE03 é quase nulo, podendo ser considerado desprezável. Na tinta TIE06 não se verifica a ocorrência de defeitos.

Tabela 5.27- Características após envelhecimento artificial dos esmaltes TIE01, TIE02, TIE03 e TIE06.

CARACTERÍSTICA	TIE01	TIE02	TIE03	TIE06
Amarelecimento/ Variação cor (u.a.)				
Δb	0,93	0,88	1,03	0,12
ΔE	0,96	0,88	1,10	0,75
Defeito (0- ótimo; 5- péssimo)				
Fissuração	0	0	0	0
Crateras	0	0	0	0
Gizamento	1	1	0-1	0
Empolamento	0	0	0	0
Bolhas de ar	0	0	0	0

5.4. Tintas Interiores Mate

As tintas mates são o último grupo de revestimentos abordado e o grupo que apresenta o maior CPV, relativamente a todos os outros analisados. O elevado CPV contribui para a formação de um filme com elevada porosidade e sem brilho, cujas características são completamente diferentes das restantes tintas, que apresentam filmes fechados. Ao contrário das tintas de exterior, as tintas de interior não necessitam de conferir proteção contra a humidade, pelo que a natureza porosa resultante do filme de tinta é uma vantagem em vez de uma desvantagem.

Este grupo encontra-se dividido em duas secções, nas quais estão explicitadas as formulações que foram produzidas assim como as propriedades do produto tal qual e de produto aplicado que as caracterizam. Na tabela 5.28 está representado o perfil de ensaios que foi aplicado a todas as amostras.

Tabela 5.28- Perfil de ensaios aplicado nas tintas interior.

PROPRIEDADE PRODUTO TAL QUAL
Resíduo Sólido
Viscosidade ICI Cone&Placa Stormer Brookfield
pH
Densidade
PVC
PROPRIEDADES GERAIS
Aplicabilidade
Aspeto de Aplicação
Lacagem
Parâmetros CIELab
Resistência à Fissuração a Espessuras Elevadas
Resistência à Esfrega Húmida – Ciclos (DIN)
Resistência à Esfrega Húmida – Perda de Espessura (ISO)
PROPRIEDADES APÓS ENVELHECIMENTO
Envelhecimento em QUV (672 horas)

A **primeira secção** é constituída por duas formulações e tem início na formulação original TM01, que foi utilizada como base para todas as alterações aplicadas com o objetivo de otimizar a opacidade, a resistência à fissuração a espessuras elevadas e a resistência à esfrega húmida. Na segunda formulação (TM02) aumentou-se a quantidade de ligante e alterou-se o pigmento branco para um mais adequado a tintas interiores mate, sendo o principal foco na resistência à esfrega húmida.

Na **segunda secção** foram formuladas sete tintas (TM03 a TM09) nas quais se variam os tipos de cargas de forma a verificar o seu impacto nos parâmetros em estudo, mantendo as alterações realizadas na formulação TM02.

A **terceira secção** é similar à demonstrada nas tintas de interior/exterior, na qual é estudado o comportamento das tintas após 672 horas numa câmara de QUV.

1ª Secção – Ajuste da Percentagem Mássica de Ligante e Alteração do Pigmento

Na tabela 5.29 estão apresentadas as formulações TM01 e TM02, nas quais a adição ou subtração da quantidade de qualquer componente da formulação foi seguida de um ajuste na quantidade de água para que o revestimento seja formulado para um total de 100%(m/m).

Tabela 5.29- Formulação das tintas de interior mate TM01 e TM02.

COMPONENTE	TM01 (%(m/m))	TM02 (%(m/m))
Água	44,74	42,30
Agente Quelante (polifosfato de sódio)	0,10	0,10
Espessante D (hidroxietil celulose)	0,60	0,60
Agente Dispersante A (copolímero acrílico aniónico)	0,40	0,40
Conservante A (mistura aquosa de isotiazolinona e dimetanol dioxietileno)	0,20	0,20
Conservante B (mistura aquosa de carbendazim, n-octilisotiazolinona e diuron)	0,70	0,70
Agente Antiespuma B (óleo mineral isento de silicone)	0,15	0,15
Agente Neutralizante B (solução a 25% de amónia)	0,20	0,20
Pigmento Branco B (dióxido de titânio - rutilo)	8,00	–
Pigmento Branco C (dióxido de titânio - rutilo)	--	8,00
Carga G (silicato de magnésio hidratado)	2,00	2,00
Carga C (silicato de alumínio)	2,00	2,00
Carga H (silicato de alumínio precipitado)	1,00	1,00
Carga A (carbonato de cálcio natural)	16,00	16,00
Carga E (carbonato de cálcio natural)	13,00	13,00
Agente Anti-espuma B (óleo mineral isento de silicone)	0,15	0,15
Dispersão Aquosa Polimérica (a cerca de 42%)	9,56	12,00
Coalescente B (2,2,4-trimetil-1,3- monoisobutirato de pentanodiol)	1,20	1,20
TOTAL	100,00	100,00

Na **formulação TM02** optou-se por aumentar a quantidade de ligante para 12,00%(m/m) com o objetivo de aumentar a resistência à esfrega húmida, a quantidade não foi superior para que não seja alterada

a estrutura do filme. Ainda nesta formulação alterou-se o tipo de dióxido de titânio para um que, de acordo com o produtor, é mais adequado para este tipo de tintas.

Os valores obtidos relativamente às propriedades do produto tal qual estão apresentadas na tabela 5.30. A percentagem em componentes não voláteis apresenta valores semelhantes nas duas formulações com o resultado a rondar os 50%. O aumento da percentagem de ligante e a diminuição da percentagem de água, na tinta TM02, contribuem para o aumento da percentagem de resíduo sólido.

A concentração de pigmentos por volume sofre uma diminuição com o aumento da quantidade de ligante, porém o valor obtido permanece dentro do intervalo esperado para este grupo de revestimentos [70 a 85] %. A diminuição do valor deste parâmetro justifica a ação que foi tomada aquando do aumento da percentagem de ligante apenas em 2,44%(m/m), isto é, o aumento da percentagem de ligante em menos de 3%(m/m) provoca uma diminuição do CPV que coloca este valor quase no limite inferior do intervalo requerido, pelo que apesar de um aumento mais substancial desta quantidade ser favorável para a resistência à esfrega húmida, tal iria colocar essa tinta fora do intervalo de CPV característico para grupo das tintas interior mate e alterar as propriedades de filme que a caracterizam.

Tabela 5.30- propriedades do produto tal qual das formulações TM01 e TM02.

CARACTERÍSTICA	TM01	TM02
Resíduo sólido (%)	48,0	48,4
Viscosidade ICI Cone&Placa (P)	1,8	0,9
Viscosidade Stormer (KU)	100	95
Viscosidade Brookfield (mPa.s)	7900	6500
pH	9,5	8,5
Densidade a 23°C	1,392	1,382
CPV (%)	78,5	74,8

No que diz respeito à análise das viscosidades, verificou-se a diminuição das três viscosidades aquando da adição de uma maior percentagem mássica de ligante (TM02). Esta alteração não deverá afetar a aplicabilidade da tinta pois todos os valores estão dentro dos intervalos esperados, pelo que é de esperar uma boa aplicabilidade, um bom nivelamento e uma baixa resistência ao fluxo do rolo.

Relativamente aos compostos orgânicos voláteis, a adição de uma maior percentagem de ligante não teve praticamente qualquer influencia neste parâmetro, que passou de 0,44 g/dm³ (TM01) para 0,45 g/dm³ (TM02), e que se mantém nestes valores nas formulações apresentadas nas secções seguintes.

De seguida, foram analisadas as propriedades gerais das formulações que se apresentam representadas na tabela 5.31 e nas figuras 5.26 e 5.27.

As duas tintas apresentam uma boa aplicabilidade, revelando facilidade de espalhamento aquando da aplicação a rolo e sem a formação de qualquer tipo de defeitos no aspeto de aplicação do filme após a secagem, porém a avaliação da cobertura revela resultados menos satisfatórios. A avaliação da cobertura, no aspeto de aplicação, está inerentemente associada à razão de contraste obtida para cada revestimento.

Um dos requerimentos das tintas interiores mate é que consigam obliterar grandes diferenças de cor e defeitos no substrato com baixas espessuras de tinta, o que implica uma elevada razão de contraste. Como é possível verificar, as tintas apresentam razões de contraste idênticas e a alteração efetuada na formulação TM02 não provocou nenhuma alteração neste parâmetro, visto o índice de refração do ligante ser essencialmente desprezável no cálculo da razão de contraste. Verifica-se também que a cobertura da nova formulação é substancialmente melhor do que a obtida para a formulação original, o que poderá estar associada à maior espessura de filme seco obtida na tinta TM02.

Tabela 5.31- Propriedades gerais das formulações TM01 e TM02.

CARACTERÍSTICA	TM01	TM02
Aplicabilidade (B- boa; R- razoável; M- má)	B	B
Aspetto da aplicação (0- ótimo; 5- péssimo)		
Fissuração	0	0
Escorrimento	0	0
Microespumas	0	0
Bolhas de ar	0	0
Cobertura	2	0-1
Lacagem	2	3
Parâmetros CIELab		
L	97,26	97,40
a	-0,67	-0,63
b	1,48	1,47
Razão de contraste (%)	92,40	92,41
Espessura filme seco (µm)	27	30

Relativamente à cor dos revestimentos, a introdução do pigmento branco B não resultou num aumento significativo da coordenada cromática L^* , e as restantes coordenadas, a^* e b^* , também não sofreram alterações de maior ordem.

A adição de uma maior quantidade de ligante (TM02) permitiu o aumento da resistência à fissuração a espessuras elevadas da tinta. Como já foi visto nas tintas de interior/exterior, o *mud-cracking* está muitas vezes associado à absorção de óleo característica das cargas e pigmentos presentes na formulação, e as formulações em estudo são constituídas por diversas cargas cuja absorção de óleo é considerada intermédia a elevada, o que significa que é necessária uma maior quantidade de ligante para preencher os espaços vazios entre as partículas.

A formulação original (TM01) é caracterizada por uma menor quantidade de ligante e pela fissuração a espessuras inferiores, pelo que se assume que a quantidade de ligante não é suficiente para satisfazer a absorção de óleo de cargas como o silicato de alumínio (Carga C - 50 g/100g), o que leva à criação de

tensões durante a secagem do filme que resultam em fissuras. O aumento do ligante, na tinta TM02, permite uma melhor molhagem dos 34%(m/m) de cargas presentes na formulação, o que diminui a criação das tensões durante a formação do filme e como tal aumenta a resistência à fissuração, aparecendo então fissuras a espessuras mais elevadas.

De acordo com a bibliografia, as tintas de interior mate devem apresentar tal resistência à fissuração, que o filme deve apresentar-se sem qualquer tipo de defeitos até 400 μm de espessura de filme seco [14] e ambas as formulações respeitam esse critério.

Tendo como base o raciocínio explicitado, seria de esperar uma próxima formulação com uma maior percentagem mássica de ligante, porém tal iria resultar num maior preço das tintas, e mais importante iria diminuir o CPV para valores que poderiam remover esta tinta deste grupo de revestimentos, tornando o filme mais fechado e alterando as propriedades que caracterizam uma tinta interior mate.

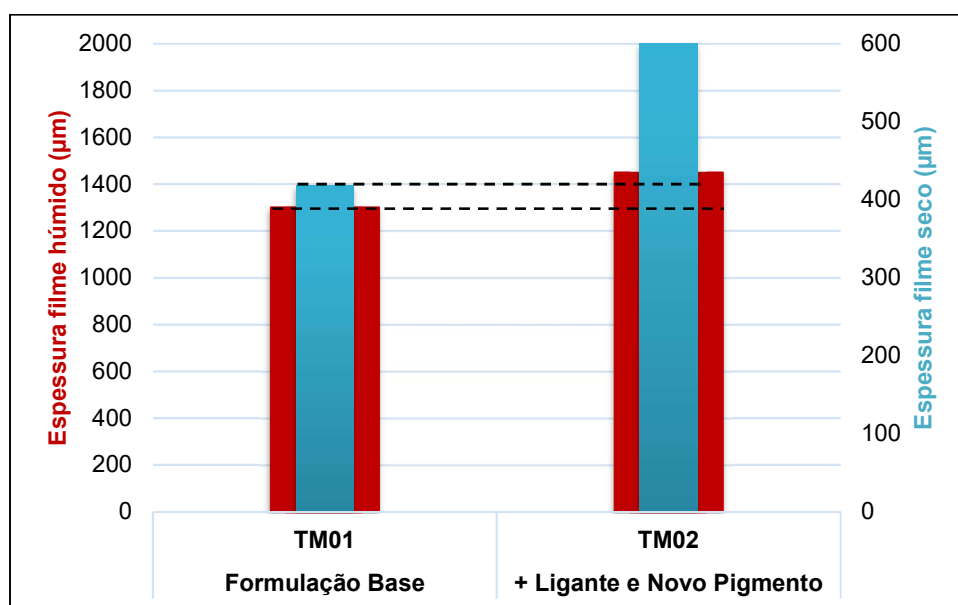


Figura 5.26 - Resistência à fissuração das formulações TM01 e TM02.

A resistência à esfrega húmida de um revestimento reflete-se na capacidade de um filme de tinta seco resistir ao desgaste ou à degradação. Avalia também a estabilidade mecânica da tinta no sentido de confirmar que esta manterá a aparência visual inicial, após a lavagem com uma escova ou pano para remover sujidade e outras marcações, e que manterá as suas propriedades físicas quando exposto a produtos de limpeza. Este parâmetro é fortemente influenciado pelo ligante e geralmente quanto mais duro for o polímero constituinte e quanto maior for a percentagem mássica de ligante, maior será a resistência à esfrega. Outro ponto importante de salientar é que para as tintas de interior são aconselhados utilizar ligantes com TMFF entre 18-20°C, sendo que menores temperaturas afetam negativamente esta resistência.

Os resultados obtidos não demonstram uma tendência completamente satisfatória, pois o aumento da percentagem de ligante não levou a um elevado incremento da resistência à esfrega húmida DIN, que passa apenas de 717 ciclos para 850 ciclos, porém na ISO verifica-se uma melhoria substancial, com a diminuição da perda de espessura de 23 μm (TM01) para 7 μm (TM02) e, de acordo com decreto 2014/312/EU de 28 de Maio de 2014, as tintas de interior devem corresponder à classe 1 ou 2 da resistência

à esfrega húmida ISO. Uma possível causa para a REH DIN permanecer nos mesmos valores em ambas as formulações, pode estar associada à TMFF do ligante, que é igual a cerca de 12°C, e segundo a literatura este afeta adversamente a resistência.

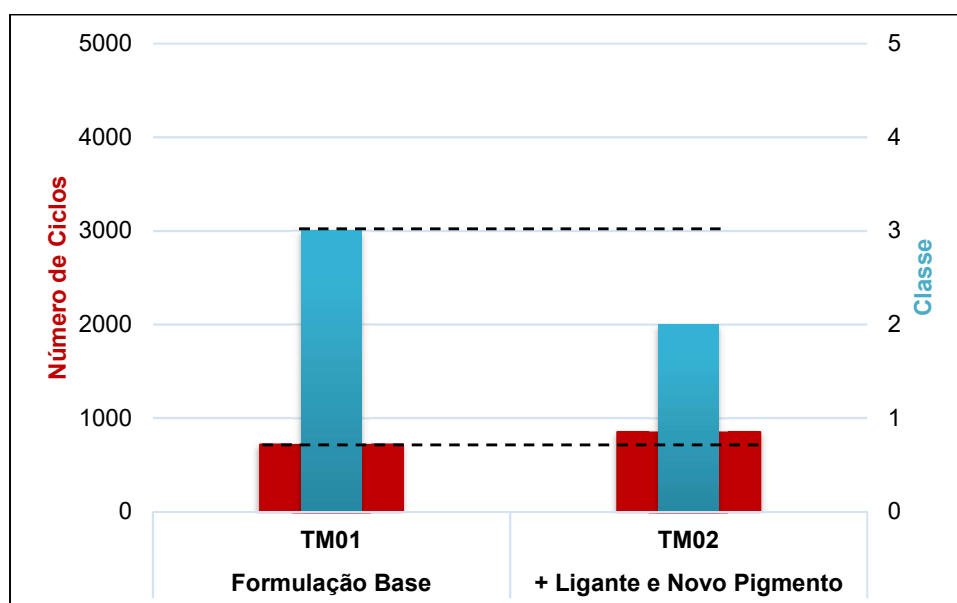


Figura 5.27- Resistência à esfrega húmida das formulações TM01 e TM02.

Em suma, apesar dos resultados pouco satisfatórios no que diz respeito à resistência à esfrega húmida, verificou-se um aumento da resistência à fissuração e do nível de brancura e todas as restantes características mantiveram-se constantes. No próximo capítulo vai ser utilizada esta formulação como base, e a partir de jogos de cargas tentar otimizar a resistência à esfrega húmida.

2ª Secção – Aumento da Resistência à Esfrega Húmida e à Fissuração a Espessuras Elevadas e da Opacidade

As novas formulações têm como base de comparação a formulação TM02 e estão representadas na tabela 5.32.

Na **formulação TM03** diminuiu-se a percentagem mássica da carga G, constituída por silicato de magnésio, para metade do valor original. A escolha efetuada nesta alteração tem como base os resultados obtidos na resistência à fissuração da formulação TIE06, na qual, quando esta carga foi removida totalmente, este parâmetro obteve bons resultados. Contudo a sua remoção completa na TIE06 resultou na diminuição da opacidade e da resistência à esfrega húmida, pelo que na formulação TM03 optou-se por não remover totalmente esta carga da formulação. No sentido de verificar se nas tintas mate, o comportamento da amostra, aquando da remoção completa desta carga, é semelhante à da TIE06, **na formulação TM04** removeu-se totalmente esta carga.

Como já foi referido, a carga G é uma carga com formato lamelar que fornece uma boa resistência à absorção de água. Muito utilizada como um composto mateante apresentam uma absorção de óleo intermédia e um tamanho médio de partícula igual a 5 µm [60].

Tabela 5.32- Formulação das tintas de interior mate TM02, TM03, TM04, TM05, TM06, TM07 e TM08.

COMPONENTE	TM02 (%(m/m))	TM03 (%(m/m))	TM04 (%(m/m))	TM05 (%(m/m))	TM06 (%(m/m))	TM07 (%(m/m))	TM08 (%(m/m))
Água	42,30	43,30	44,30	41,30	38,30	39,90	39,30
Agente Quelante (polifosfato de sódio)	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Espessante D (hidroxietil celulose)	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
Agente Dispersante A (copolímero acrílico aniônico)	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Conservante A (mistura aquosa de isotiazolinona e dimetanol dioxietileno)	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Conservante B (mistura aquosa de carbendazim, n-octilisotiazolinona e diuron)	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70
Agente Anti-espuma B (óleo mineral isento de silicone)	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Agente Neutralizante B (solução a 25% de amónia)	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Pigmento Branco C (dióxido de titânio - rutilo)	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
Carga G (silicato de magnésio hidratado)	2,00	1,00	-	-	-	-	2,00
Carga C (silicato de alumínio)	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	3,00
Carga H (silicato de alumínio precipitado/ Silicato de alumínio e sódio hidratado)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	-	-
Carga A (carbonato de cálcio natural)	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00
Carga E (carbonato de cálcio natural)	13,00	13,00	13,00	13,00	16,00	16,00	13,00
Carga J (carbonato de cálcio e magnésio)	-	-	-	3,00	3,00	3,00	3,00
Agente Anti-espuma B (óleo mineral isento de silicone)	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Dispersão Aquosa Polimérica (a cerca de 42%)	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00
Coalescente B (2,2,4-trimetil-1,3- monoisobutirato de pentanodiol)	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

A **formulação TM05** tem como base a formulação TM04, na qual se mantém a remoção completa da carga G, e introduz-se uma nova carga de carbonato de cálcio e magnésio (carga J). Esta carga é constituída por cristais rombonédricos, com um TMP que pode variar entre 0,1 e 40 μm , um índice de refração igual a 1,60 e uma absorção de óleo relativamente baixa com valores entre 17 e 24 g/100g [60].

Na **formulação TM06** mantiveram-se as alterações introduzidas na tinta TM05 e aumentou-se a quantidade da carga E, constituída por carbonato de cálcio natural. As cargas A e E são bastante semelhantes, ambas são constituídas por carbonato de cálcio natural, apresentam uma absorção de óleo de 18 e 16 g/100g respetivamente, um índice de refração igual a 1,65 e TMP de 3 e 6 μm , respetivamente [60]. A escolha de aumentar a carga E, em vez de aumentar a carga A, está essencialmente associada ao seu maior tamanho médio de partícula e à sua menor absorção em óleo, pelo que, como foi verificado nas tintas de interior/exterior, esta carga é menos suscetível a causar fissurações a baixas espessuras.

Na **formulação TM07**, que mantém as alterações da TM06, procurou-se observar os efeitos que a remoção total da carga H, constituída por silicato de alumínio precipitado, provocam nas propriedades da tinta. As cargas compostas por silicato de alumínio, também conhecidas por caulino, apresentam um tamanho médio de partícula igual a 4 μm , um índice de refração de 1,54 e uma absorção de óleo baixa igual a 0,3 g/100g [59].

Na **formulação TM08** retrocedeu-se ao início das formulações apresentadas nesta secção. Com base nos resultados obtidos na TM03, aumentou-se 1%(m/m) da carga G e introduziu-se a carga J, estudada na formulação TM05.

Na tabela 5.33 apresentam-se os valores obtidos relativamente às propriedades do produto tal qual para as diferentes tintas de interior mate.

Tabela 5.33- Propriedades do produto tal qual das formulações TM03, TM04 e TM05.

CARACTERÍSTICA	TM03	TM04	TM05
Resíduo sólido (%)	47,8	46,7	49,7
Viscosidade ICI Cone&Placa (P)	1,6	1,5	1,8
Viscosidade Stormer (KU)	98	95	102
Viscosidade Brookfield (mPa.s)	7400	4100	8400
pH	8,6	8,8	8,8
Densidade a 23°C	1,375	1,357	1,396
CPV (%)	74,3	73,8	73,8
CARACTERÍSTICA	TM06	TM07	TM08
Resíduo sólido (%)	52,9	51,9	51,8
Viscosidade ICI Cone&Placa (P)	1,4	1,1	1,2
Viscosidade Stormer (KU)	109	107	111
Viscosidade Brookfield (mPa.s)	10600	10600	12400
pH	8,7	8,5	9,0
Densidade a 23°C	1,433	1,422	1,420
CPV (%)	75,2	74,7	74,7

A primeira alteração visível nestas formulações é a percentagem de resíduo sólido. Como era esperado, a percentagem de resíduo sólido está inerentemente dependente da percentagem de cargas, pigmentos e ligante que compõem a formulação. Como não ocorre nenhuma alteração nos últimos dois constituintes, o resíduo sólido aumenta ou diminuiu de acordo com a alteração da quantidade de cargas presentes nas formulações, como é possível visualizar na figura 5.28.

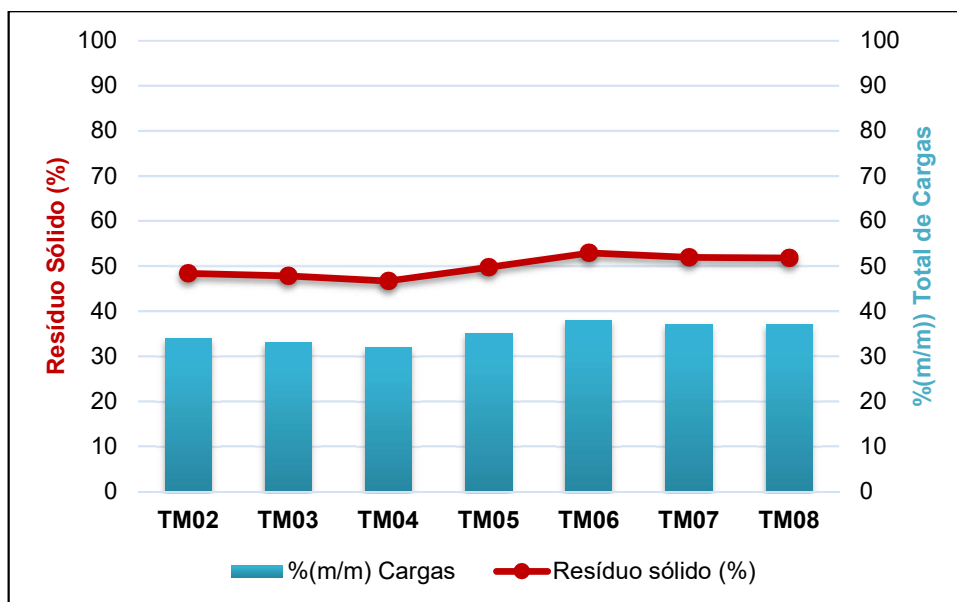


Figura 5.28- Correlação entre a percentagem de resíduo sólido e a percentagem mássica total de cargas das formulações TM02, TM03, TM04, TM05, TM06, TM07 e TM08.

A formulação com maior percentagem de resíduo sólido é a TM06, que contém 38%(m/m) de cargas, mais 4%(m/m) que a formulação TM02, e a formulação com menor percentagem de resíduo sólido é a TM04, que apresenta 32%(m/m) de cargas, menos 2%(m/m) que a TM02.

O CPV também sofre alterações com a alteração da quantidade de cargas presentes na formulação, porém estas alterações não são tão lineares como o que acontece com a percentagem do resíduo sólido, em que um aumento da percentagem total de cargas provoca um aumento deste parâmetro. Como foi referido no capítulo 1, o CPV é calculado através dos volumes dos componentes não voláteis da formulação, pelo que não são apenas as quantidades que influenciam este parâmetro, mas também o tamanho médio de partícula. Assim, assumindo uma quantidade igual de diferentes tipos de cargas em duas formulações, a formulação na qual existiu a introdução de cargas que ocupam um maior volume apresenta um aumento no CPV, enquanto que a introdução de cargas com menor volume provoca uma diminuição deste parâmetro. Tendo isto em conta, a formulação que apresenta um maior CPV nesta secção é a TM06, pelo que deverá ser a tinta com maior porosidade das representadas, com exceção da formulação TM01 que apresenta um CPV igual a 78,5.

Relativamente às viscosidades, não se verifica nenhuma alteração significativa a nível das viscosidades ICI Cone&Placa, com todos os valores obtidos a sugerir um bom fluxo do rolo aquando da aplicação, contudo o mesmo já não se verifica para as viscosidades Stormer e Brookfield. De modo geral, o aumento da %(m/m) total de cargas provoca um aumento nestas duas viscosidades para valores que podem resultar num mau nivelamento da tinta após a aplicação.

Tabela 5.34- Propriedades gerais das formulações TM03, TM04, TM05, TM06, TM07 e TM08

CARACTERÍSTICA	TM03	TM04	TM05	TM06	TM07	TM08
Aplicabilidade (B- boa; R- razoável; M- má)	B	B	B	B	B	B
Aspetto da aplicação (0- ótimo; 5- péssimo)						
Fissuração	0	0	0	0	0	0
Escorrimento	0	0	0	0	0	0
Microespumas	0	0	0	0	0	0
Bolhas de ar	0	0	0	0	0	0
Cobertura	0-1	1	1	0-1	1	0
Lacagem	0-1	2	3	3,5	3	4,5
Parâmetros CIELab						
L	97,22	97,07	97,22	97,36	97,24	97,23
a	-0,67	-0,70	-0,66	-0,62	-0,65	-0,63
b	1,27	1,30	1,27	1,37	1,38	1,51
Razão de contraste (%)	91,33	92,03	91,52	92,47	91,76	93,37
Espessura filme seco (μm)	24	26	26	27	25	33

Posteriormente foi realizada uma análise às propriedades gerais das formulações, representadas na tabela 5.34 e nas figuras 5.30 e 5.32.

A avaliação da aplicabilidade e do aspeto de aplicação revelam bons resultados. A aplicabilidade é boa para todas as formulações, tal como era esperado pelos resultados da viscosidade ICI Cone&Placa, e o aspeto de aplicação não revela a formação de qualquer tipo de defeitos. A única propriedade que apresenta alguns resultados menos positivos é a cobertura, que nas formulações TM04, TM05 e TM07 tem uma avaliação qualitativa de 1 e nas formulações TM03 e TM06 de 0-1, porém na última formulação (TM08) a cobertura revela uma avaliação excelente.

Os parâmetros CIELab não demonstram grandes variações e apresentam sempre elevados índices de brancura (L).

Como seria de esperar, a cobertura está diretamente ligada à razão de contraste e as formulações com piores valores da cobertura apresentam uma razão de contraste inferior a 93,00%. A formulação TM08 que apresenta uma cobertura excelente, apresenta também a maior razão de contraste igual a 93,37% e 33 μm de espessura de filme seco. Uma avaliação mais específica das razões de contraste revela a importância que as cargas acrescentam no poder opacificante das formulações:

- Na formulação TM03, a diminuição da percentagem mássica da carga G provoca uma diminuição da razão de contraste de 92,40% (TM02) para 91,33% (TM03), pelo que esta carga, com um TMP de 2-15 μm , contribui para a opacidade da tinta;
- Na formulação TM04, a remoção completa da carga G resulta num aumento da razão de contraste relativo à formulação TM03, de 91,33% para 92,03%, o que não seria de esperar tendo em conta o resultado obtido em TM03;
- Na formulação TM05, a adição da carga de carbonato de cálcio e magnésio (carga J) provocou uma nova diminuição da razão de contraste de 92,03% (TM04) para 91,52%, o que pode ser derivado do elevado intervalo que esta carga apresenta no TMP, que pode variar entre 0,1 e 40 μm ;
- Na formulação TM06, em que foi adicionado mais 3%(m/m) de carbonato de cálcio natural (carga E) ocorreu um aumento da opacidade relativamente à formulação TM05, de 91,52% para 92,47%. O aumento desta carga, com um índice de refração elevado (1,65) e um TMP igual 6 μm , levou a uma melhor distribuição do espaço livre, que teria sido deixado livre pela remoção da carga G;
- Na formulação TM07, comparativamente à TM06, e na qual se remove o silicato de alumínio precipitado (carga H), voltou a ocorrer uma diminuição da razão de contraste, de 92,47% para 91,76 %;
- Na formulação TM08, na qual se retomaram os valores originais das cargas A e E, se manteve a alteração da formulação TM07, se removeu o silicato de alumínio precipitado (carga H) e mantiveram os 3% (m/m) de carbonato de cálcio e magnésio (carga J) na formulação, verificou-se um aumento considerável da razão de contraste. Este aumento deverá estar relacionado essencialmente com a reintrodução da carga G e com o aumento

do silicato de alumínio (carga C), que é conhecido pelo seu contributo para a opacidade, devido ao elevado índice de refração (1,57) e ao seu pequeno tamanho de partícula (0,5-3,5 µm).

No que diz respeito à lacagem dos filmes, na figura 5.29 é possível observar a correlação, já muitas vezes referida, entre este parâmetro e a viscosidade Brookfield. De modo geral, um bom nivelamento nos filmes das tintas mate apresenta sempre algumas dificuldades. Excetuando a TM03, as formulações em causa deparam-se todas com este problema, com resultados negativos para a lacagem em tintas como a TM06 e a TM08, porém tais problemas poderiam ser resolvidos com a adição de uma menor quantidade de espessante pois, o pobre nivelamento está diretamente relacionado à viscosidade de Brookfield.

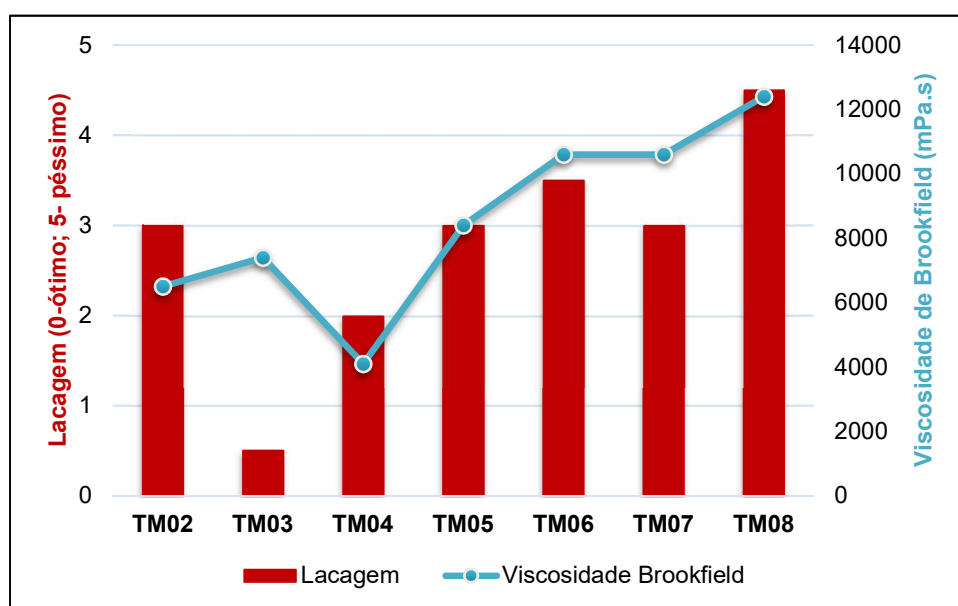


Figura 5.29- Correlação entre a lacagem e a viscosidade de Brookfield.

No que diz respeito à análise dos resultados da fissuração a espessuras elevadas, representada na figura 5.30, praticamente todas as formulações respeitam o critério determinado pela bibliografia para as tintas interiores lisas (não apresentar fissuras abaixo dos 400 µm de espessura de filme seco [14]), com exceção da TM01 e da TM06, contudo nenhuma delas atinge os 2000 µm de espessura húmida sem o aparecimento de defeitos no filme.

Começando pelas formulações TM03 e TM04, nas quais foi verificada a influência que a carga constituída por silicato de magnésio hidratado (carga G) detém neste parâmetro, os resultados não foram os esperados, nem semelhantes aos obtidos nas tintas de interior/exterior. Enquanto que, nas tintas de interior/exterior a remoção da carga G levou a um aumento significativo da resistência à fissuração, na tinta TM03 resultou no aparecimento de fissuras numa espessura inferior do filme húmido e na TM04 os resultados foram significativamente piores. Porém, tendo em conta a grande quantidade de cargas que constitui as formulações em estudo, optou-se por manter a alteração registada na formulação TM04 e jogar com as restantes cargas com o objetivo de otimizar esta resistência. Contudo, esta tendência decrescente manteve-se para todas as formulações nas quais foi removida a carga constituída por silicato de magnésio hidratado (TM05, TM06 e TM07), com as alterações efetuadas a provocarem uma diminuição ainda mais acentuada. Na formulação TM05, na qual se introduz o carbonato de cálcio e magnésio (carga J), que de

acordo com os resultados obtidos na razão de contraste e com a absorção de óleo (19 g/100g), deverá ser uma carga com um TMP de grandes dimensões e como tal deveria otimizar esta resistência, volta a verificar-se a diminuição da resistência à fissuração, no entanto tal só acontece a nível da espessura húmida, verificando-se um aumento na espessura seca. Já na formulação TM06, os valores obtidos tornam a tinta inaceitável de acordo com o critério proposto pela bibliografia, decorrentes da grande quantidade de partículas sólidas que se verifica nesta formulação – 38 %(m/m) total em cargas. Na formulação TM07, na qual para além de se manterem as alterações realizadas em TM06, remove-se o silicato de alumínio precipitado (carga H), diminuindo a quantidade de constituintes sólidos da formulação, volta a verificar-se que a amostra cumpre os critérios descritos na bibliografia (>400 µm de espessura seca). Após verificar que a remoção do silicato de magnésio hidratado (carga G) não tem qualquer efeito positivo na fissuração a espessuras elevadas, voltou-se a adicionar este componente à formulação (TM08), mantiveram-se ainda os 3%(m/m) de carbonato de cálcio e magnésio (carga J) que na TM05 fizeram aumentar a resistência no que diz respeito ao filme seco, e adicionou-se mais 1%(m/m) de silicato de alumínio (carga C). Com estas novas alterações, o aparecimento de fissuras voltou a ocorrer em espessuras mais elevadas, que ficam perto de atingir os valores obtidos para TM02, porém estes valores continuam relativamente baixos e o critério de diferenciação terá de ser a resistência à esfrega húmida.

Em suma, nenhuma das alterações conseguiu suplantar os resultados obtidos na formulação TM02, e apesar de maior parte das formulações obedecer ao critério descrito para este tipo de tintas no que diz respeito ao aparecimento de fissuras na espessura seca de filme, os resultados obtidos para a espessura húmida são relativamente baixos

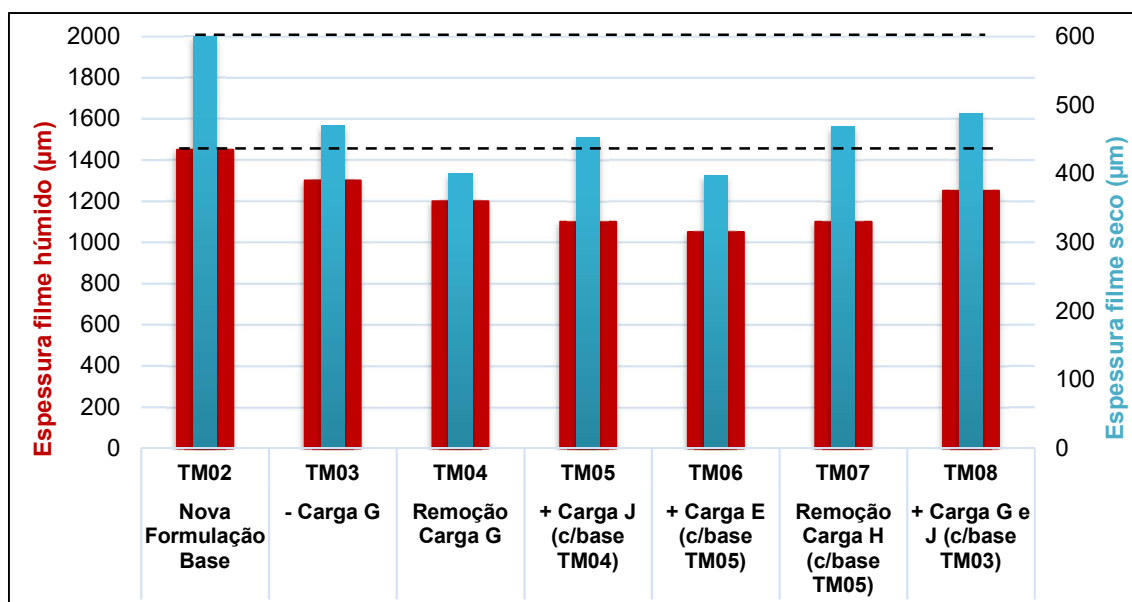


Figura 5.30- Resistência à fissuração das formulações TM02, TM03, TM04, TM05, TM06, TM07 e TM08.

Os resultados obtidos para a resistência à esfrega húmida DIN são bastante semelhantes para todas as formulações, com todas entre os 700 e 1000 ciclos de esfrega, porém nenhuma delas chega a ser considerada resistente à lavagem nem à esfrega húmida. Já nos resultados relativos à perda de espessura, todas as formulações pertencem à classe 2, ou seja, apresentam uma perda de espessura entre 5 µm e 20

um o que as coloca dentro do critério descrito na primeira secção para perda de espessura das tintas de interior.

É ainda importante analisar o efeito específico que cada alteração, a nível de cargas, nas formulações teve nesta propriedade. Um parâmetro que caracteriza as cargas é a dureza medida através da escala de Mohs, que é uma medição relativa da resistência à abrasão de um mineral. Os minerais mais duros, como as sílicas, são utilizados para melhorar a dureza e a resistência ao desgaste dos revestimentos, isto é, proporcionam uma melhor resistência à abrasão e como tal uma melhor resistência à esfrega húmida [35]. Na outra extremidade da escala de Mohs estão localizados os minerais mais macios, como os talcos, que são utilizados para melhorar outras propriedades dos revestimentos como as propriedades de barreira [35]. Na figura 5.31 estão representadas as diversas cargas em estudo e as respetivas durezas de acordo com a escala de Mohs.

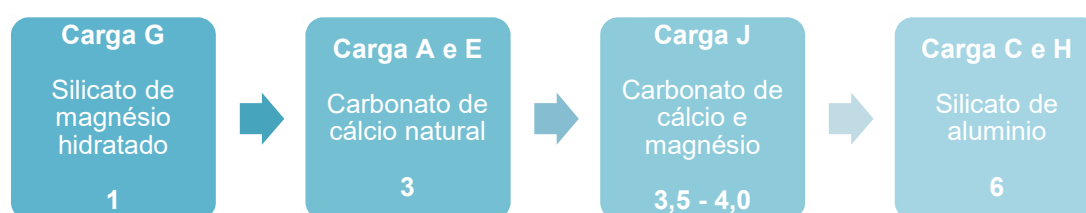


Figura 5.31- Ordem crescente da dureza de Mohs das cargas.

Na formulação TM03 verifica-se uma diminuição do número de ciclos que a tinta consegue perfazer, assim como um aumento da perda de espessura, que passa de 7 μm (TM02) para 16 μm (TM03). A diminuição em 1%(m/m) do silicato de magnésio hidratado (carga G) nesta formulação, que é a carga com menor dureza de Mohs e, como tal, a que menos contribui para a resistência à esfrega húmida, detém um efeito negativo nesta propriedade ao contrário do esperado. Já na formulação TM04, na qual se removeu completamente a carga composta por silicato de magnésio hidratado (carga G), verifica-se um aumento substancial do número de ciclos, que aumenta de 717 (TM03) para 915 (TM04), o que poderá estar associado ao aumento da dureza média do conjunto total de cargas presentes, visto ter sido removida a carga de menor dureza (efeito que era esperado na TM03). Na formulação TM05 verifica-se um ligeiro aumento do número de ciclos que esta consegue perfazer, algo esperado tendo em conta que se mantêm as alterações da formulação TM04 e ainda se adicionam 3%(m/m) de carbonato de cálcio e magnésio (carga J) que apresenta uma dureza de Mohs intermédia, que pode variar entre 3,5-4,0. A introdução de mais 3%(m/m) da carga composta por carbonato de cálcio natural (carga E), na cuja a dureza de Mohs é igual a 3, na formulação TM06, que mantém as alterações realizadas na TM05, resulta diminuição do numero de ciclos completos. Na formulação TM07 a remoção do silicato de alumínio precipitado (carga H) resulta numa maior diminuição do número de ciclos relativamente à TM06, o que era esperado visto a carga removida apresentar uma dureza elevada. Finalmente, a última formulação, na qual se destaca o aumento do silicato de alumínio (carga C), verifica-se um novo aumento do número de ciclos completos, tornando o revestimento quase resistente à lavagem – 940 ciclos.

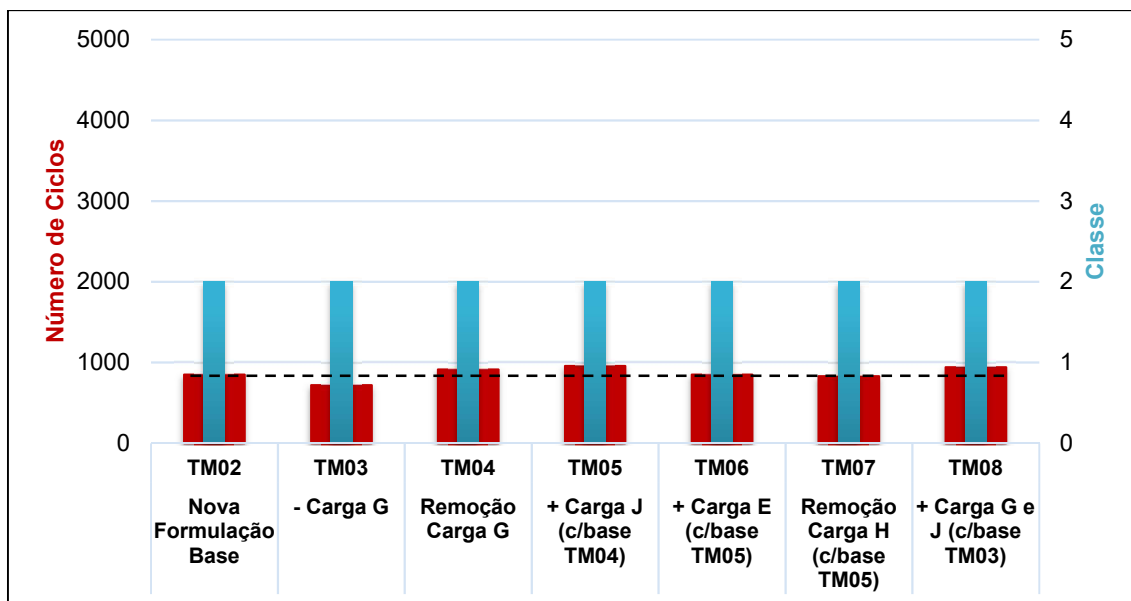


Figura 5.32- Resistência à esfrega húmida ISO e DIN das formulações TM02, TM03, TM04, TM05, TM06, TM07 e TM08.

3ª Secção - Envelhecimento em QUV (672 horas)

Na última secção realiza-se novamente a análise do método que permite prever o comportamento das tintas no exterior. Na análise do envelhecimento em QUV optou-se por avaliar o comportamento de 5 formulações. As formulações criadas para as tintas interiores mate apresentaram pontos menos positivos, tais como: o aumento do ligante não resultou nas propriedades esperadas e os jogos de cargas influenciaram quer positivamente quer negativamente os parâmetros que estavam a ser otimizados. Assim, tal como ocorreu nas tintas de interior/exterior é importante encontrar a melhor conjugação entre a opacidade, a resistência à esfrega húmida e a resistência à fissuração a espessuras elevadas.

As formulações que demonstraram os melhores resultados são a TM02, na qual se optimizou o *mud-cracking* e se mantiveram os resultados da REH, a TM05, na qual se verificaram os melhores resultados na REH acompanhados de uma diminuição da resistência à fissuração, e a TM06, que apresenta a maior razão de contraste e a melhor conjugação entre os outros dois parâmetros em estudo. Como tal, vai ser analisada a formulação original (TM01) que servirá como base de comparação e as formulações previamente referidas.

Relativamente, à análise do amarelecimento e da variação de cor global é possível verificar uma variação muito pouco significativa destes dois parâmetros. No que diz respeito ao desenvolvimento de defeitos no filme, apenas se verifica a ocorrência de gizamento, com a pior avaliação a corresponder à formulação original, e a melhor avaliação a pertencer à formulação TM06 que apresenta um gizamento quase nulo.

Tabela 5.35- Características após envelhecimento artificial dos esmaltes TM01, TM02, TM05 e TM08.

CARACTERÍSTICA	TM01	TM02	TM05	TM08
Amarelecimento/ Variação cor (u.a.)				
Δb	-0,13	0,36	0,16	-0,01
ΔE	0,53	0,72	0,40	0,17
Defeito				
Fissuração	0	0	0	0
Crateras	0	0	0	0
Gizamento	2	1	1-2	0-1
Empolamento	0	0	0	0
Bolhas de ar	0	0	0	0

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHO FUTURO

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de formulações para a otimização das propriedades de quatro grupo diferentes de revestimentos – esmaltes aquosos, tintas acetinadas, tintas de interior/exterior e tintas interiores mate.

Foram criadas diversas formulações, contudo durante este trabalho apenas se referenciaram aquelas que foram consideradas determinantes e cujas alterações impactaram as propriedades de tal forma que foram consideradas importantes de referir.

Esmaltes Aquosos

No primeiro grupo de revestimentos abordado foram criadas 8 formulações, nas quais foram alteradas as quantidades de espessante A (hidroxietil celulose), coalescente A (propano-1,2-diol) e foram introduzidos dois aditivos (agente anti-blocking A - nanopartículas inorgânicas com óxido de zinco - e agente anti-blocking B - emulsão de polissiloxano modificado com resina de silicone) com o objetivo de melhorar a resistência ao empilhamento, que foi o objetivo proposto para os esmaltes aquosos, e posteriormente, aumentar os níveis de brilho. Numa primeira fase procedeu-se ao ajuste do coalescente A, para diminuição da TMFF do ligante, que resultou num aumento das viscosidades que foram ajustadas com a diminuição do espessante A. Seguidamente, procedeu-se à introdução dos aditivos anti-blocking A e B e estudou-se o comportamento da resistência ao empilhamento dos revestimentos, que demonstrou resultados positivos, mas que resultou numa diminuição dos níveis de brilho. Finalmente, procedeu-se a um novo ajuste da quantidade de coalescente A no sentido de obter um melhor brilho, que foi reduzido com a introdução dos aditivos anti-blocking, porém os efeitos não foram satisfatórios e as formulações foram descartadas.

O estudo de todas as formulações criadas permitiu concluir que a formulação que melhor se adaptava e enquadrava em todos os parâmetros requeridos para um esmalte é a ED04, cujas alterações relativamente à formulação ED01 estão descritas na tabela 6.1.

Tabela 6.1- Modificações efetuadas no ED01 para alcançar o ED04.

Formulação Base ED01	Formulação ED04
Coalescente A	Aumentou em 1,50 % (m/m)
Aditivo Anti-blocking A	Introdução do 1,00 %(m/m)
Espessante A	Diminui em 0,20%(m/m)

Relativamente ao impacto que estas alterações provocaram nas propriedades do filme podemos começar pelo único impacto negativo que se verificou, que incidiu no aspeto de aplicação que apesar de ser idêntico ao da formulação ED01, apresenta uma quantidade superior de bolhas de ar e de microespumas, porém isto poderá ser resolvido em trabalhos futuros através da adição de uma maior percentagem mássica de aditivo anti-espuma A, que deve ser calculada de modo a que não sejam criadas incompatibilidade que contribuam para a diminuição do brilho. Na razão de contraste verifica-se um aumento de 94,08% (ED01) para 95,60

% (ED04), isto é, um aumento superior a 1,5% comparativamente à formulação original, o que implica que a formulação ED04, possui uma maior capacidade de cobertura do substrato e de qualquer tipo de defeitos que este possa conter. A dureza pendular da formulação ED04 revela valores ligeiramente superiores aos originais, porém bastante semelhantes, com ambos os revestimentos a apresentarem uma boa resistência ao risco e à indentação. Não ocorrem alterações significativas na percentagem de alongamento à rutura ou na resistência à tração, com ambas as formulações a apresentarem uma boa elasticidade que lhes deverá permitir resistir às variações de volume do substrato. No que diz respeito à resistência ao empilhamento, o principal parâmetro que estava em estudo, verifica-se uma enorme melhoria, com os valores do *blocking* a passarem de 177 g/cm² para 79 g/cm², menos de metade do valor original, o que revela pouca adesão entre substratos pintados com o mesmo tipo de revestimento. Finalmente, no envelhecimento em QUV, as alterações permitiram uma maior retenção de brilho nos dois ângulos de incidência, porém ao contrário da formulação original que apresentava um elevado número de crateras e empolamento no filme, a formulação ED04 apresenta um filme perfeito sem o aparecimento de qualquer tipo de defeitos.

Na figura 6.1 está apresentado um gráfico aranha que permite visualizar as consequências que as alterações aplicadas à formulação ED01 apresentaram na formulação ED04.

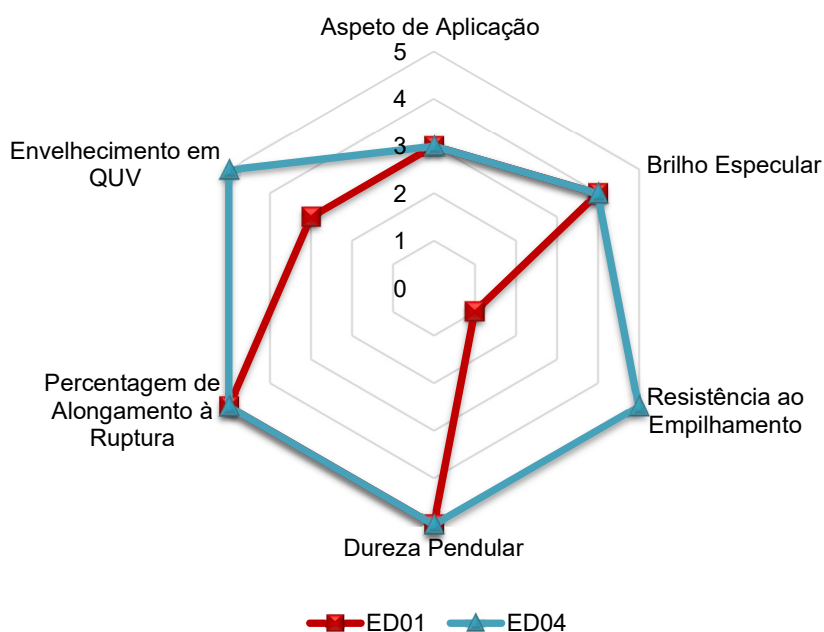


Figura 6.1- Comparação das propriedades das formulações ED01 e ED04 (0 - Péssimo; 5 - Ótimo).

Tintas Acetinadas

No segundo grupo de revestimentos abordado foram criadas 5 formulações, nas quais foram alteradas as quantidades de espessante B (hidroxietil celulose), espessante C (copolímero não iónico de uretano), coalescente A (propano-1,2-diol) e foi introduzido o aditivo anti-blocking A (nanopartículas inorgânicas com óxido de zinco), com o objetivo de melhorar a resistência ao empilhamento. Numa primeira fase procedeu-se ao ajuste do espessante C, para diminuição da gama de viscosidades. Nesta fase

verificou-se imediatamente que a diminuição da quantidade de espessante C tinha um elevado efeito na resistência ao empilhamento, de tal forma que a diminuição da percentagem mássica deste espessante para cerca de metade do seu valor original provocou uma diminuição do blocking para quase metade do seu valor original. Seguidamente procedeu-se à remoção completa do espessante C e à introdução do aditivo anti-blocking A e estudou-se o comportamento das amostras aquando destas alterações. As duas alterações demonstraram resultados positivos nas propriedades de superfície do filme, no entanto o aditivo anti-blocking A provocou uma diminuição dos níveis de brilho. Finalmente, procedeu-se a um novo ajuste da quantidade de coalescente A no sentido de obter um melhor brilho na formulação em que foi removido o espessante C, porém os efeitos não foram suficientemente satisfatórios e as propriedades das tintas permaneceram idênticas, pelo que a formulação foi descartada.

O estudo de todas as formulações criadas permitiu concluir que a formulação que melhor se adaptava e enquadrava em todos os parâmetros requeridos para uma tinta acetinada é a formulação TA03, cujas alterações relativamente à formulação TA01 estão descritas na tabela 6.2.

Tabela 6.2- Modificações efetuadas na TA01 para alcançar a TA03.

Formulação Base TA01	Formulação TA03
Espessante B	Aumentou em 0,20 % (m/m)
Espessante C	Removeu-se da formulação

Relativamente ao impacto que estas alterações provocaram nas propriedades do filme, o aspeto de aplicação apresentou algumas microespumas e bolhas de ar. Na razão de contraste ocorreu uma diminuição de 95,05 % (TA01) para 93,65% (TA03) que pode ser considerada significativa, porém não se verificou o impacto deste decréscimo na cobertura do filme que, ao contrário da formulação original que apresentou uma avaliação qualitativa em 0-1, apresentou uma cobertura excelente, revelando uma elevada capacidade para cobrir o substrato e qualquer tipo de defeitos que este possa conter. Relativamente à resistência ao empilhamento, que volta a ser o principal parâmetro que em estudo, verificou-se uma diminuição acentuada dos valores do *blocking* que passam de 116 g/cm² para 58 g/cm², revelando mais uma vez pouca adesão entre substratos pintados com o mesmo tipo de revestimento. Finalmente, no envelhecimento em QUV, as alterações permitiram um aumento do brilho no ângulo de incidência da formulação TA03 (aumento em 1,3 u.b. no ângulo de 60°), ao contrário do que se verificou na original que apresentou uma diminuição do brilho em 4 u.b. no ângulo de 60°, e ambas apresentam um filme sem qualquer tipo de defeitos.

Na figura 6.2 está apresentado um gráfico aranha que permite visualizar as consequências que as alterações aplicadas à formulação TA01 apresentaram na formulação TA03.

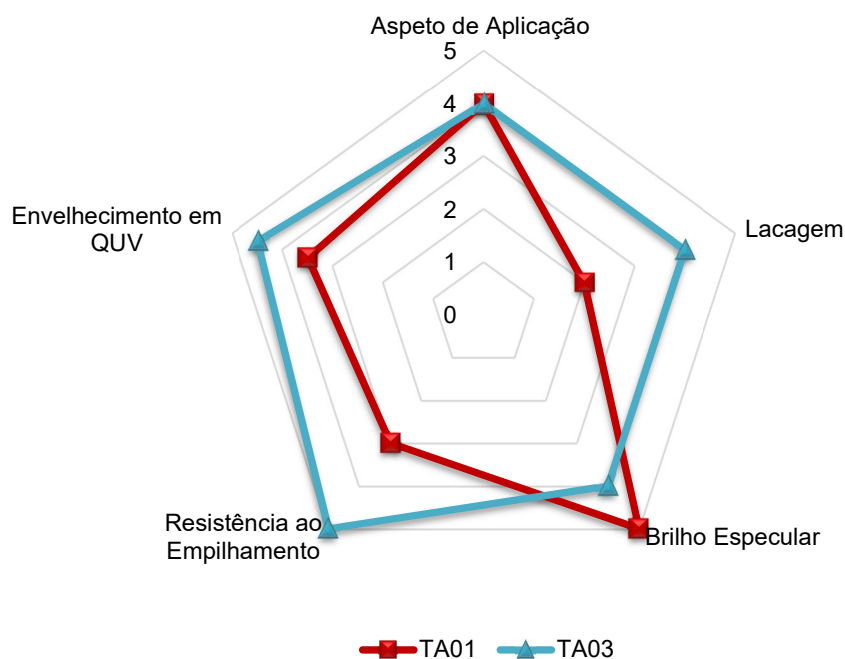


Figura 6.2- Comparação das propriedades das formulações TA01 e TA03 (0 - Péssimo; 5 - Ótimo).

Tintas de Interior/Exterior

No terceiro grupo de revestimentos abordado foram criadas 7 formulações, nas quais foram alteradas as percentagens mássicas das cargas presentes na formulação original, assim como foram removidas e adicionadas cargas que foram identificadas como tendo influência no desempenho da propriedade a otimizar, a resistência à fissuração a espessuras elevadas. As alterações ocorreram a nível de cargas compostas por carbonato de cálcio, silicato de alumínio, silicato de potássio e alumínio hidratado, silicato de magnésio hidratado ou silicato de magnésio e alumínio hidratado. Todas as formulações apresentaram um aumento da resistência à fissuração, porém muitas das vezes esse aumento teve como consequência a diminuição da resistência à esfrega húmida ou a diminuição da razão de contraste, pelo que foi muito importante encontrar a melhor conjugação entre estas três propriedades.

O estudo de todas as formulações criadas permitiu concluir que a melhor conjugação entre as três propriedades acima descritas se encontra na formulação TIE03, cujas alterações relativamente à formulação TIE01 estão descritas na tabela 6.3.

Tabela 6.3- Modificações efetuadas na TIE01 para alcançar a TIE03.

Formulação Base TIE01	Formulação TIE03
Carga C	Adicionou-se 3,00 % (m/m)

Relativamente ao impacto que estas alterações provocaram nas propriedades do filme em comparação com a formulação original, verificou-se um aumento do CPV de 62,3% (TIE01) para 63,5% (TIE03) o que teoricamente resultou num filme mais poroso, indicando uma possível melhoria na

permeabilidade ao vapor de água que, apesar de não ter sido testada, é um parâmetro muito importante para as tintas de interior/exterior que estão expostas ao ambiente exterior sem que ocorra empolamento e degradação da tinta, que poderia resultar na contaminação do substrato. No aspeto de aplicação verificou-se a existência de uma melhor cobertura que na formulação TIE03, e nenhuma das duas formulações apresentou qualquer tipo de defeitos no filme. O aumento da cobertura está associado ao aumento da razão de contraste, que se verificou ser quase 2,00% superior para a formulação TIE03, um valor muito importante que revela uma maior cobertura do substrato e de qualquer tipo de defeitos que este possa conter. No que diz respeito, à resistência à fissuração a espessuras elevadas, que foi o parâmetro escolhido para ser otimizado neste grupo de revestimentos, observou-se um aumento substancial na formulação TIE03, comparativamente à formulação original. Enquanto que na TIE01 ocorreu o aparecimento de fissuras a 800 µm de espessura de filme húmido e a 503 µm de espessura de filme seco, na TIE03 tal só ocorreu a 1450 µm de espessura húmida e 600 µm de espessura seca da formulação TIE03. Os resultados foram muito otimistas, pois apesar de não terem sido atingidos os níveis máximos na espessura de filme húmido, estes foram atingidos na espessura do filme seco. A resistência à esfrega húmida permaneceu inalterada e ambas as tintas se apresentaram como resistentes à esfrega húmida, tendo atingido os 5000 ciclos de esfrega. Relativamente à perda de espessura, as duas formulações pertenceram à mesma classe 1, com uma perda de espessura de 2 µm (TIE01) e 3 µm (TIE03), valores muito pouco significativos na análise deste parâmetro. Finalmente, no envelhecimento em QUV a TIE03 apresentou um menor amarelecimento e as duas tintas apresentaram níveis mínimos de gizamento, com uma avaliação qualitativa em 1, sem a formação de quaisquer outros defeitos.

Na figura 6.3 está apresentado um gráfico aranha que permite visualizar as consequências que as alterações aplicadas à formulação TIE01 apresentaram na formulação TIE03.

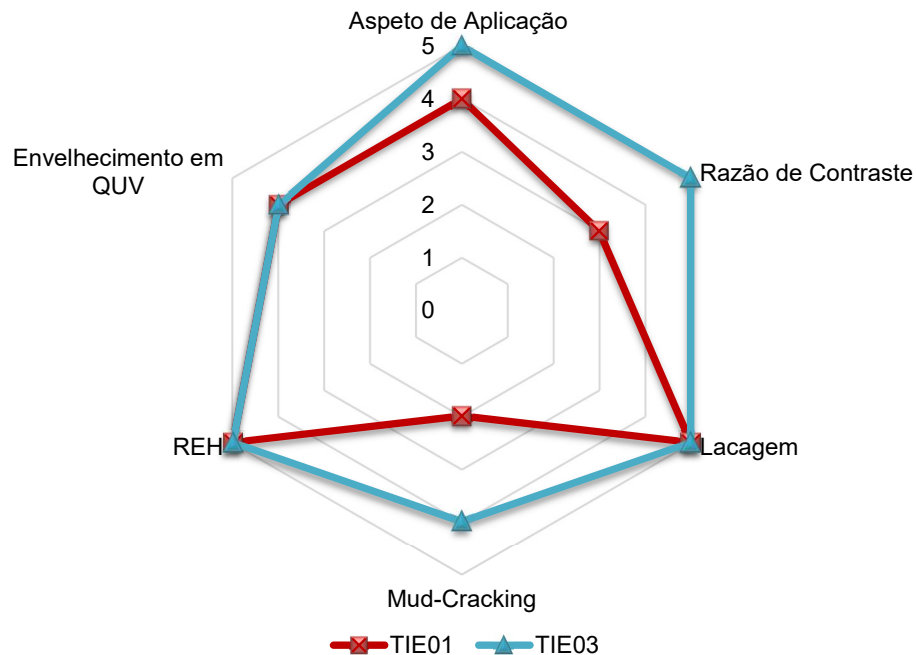


Figura 6.3- Comparação das propriedades das formulações TIE01 e TIE03 (0 - Péssimo; 5 - Ótimo).

Tintas Interiores Mate

No último grupo de revestimentos abordado foram criadas 7 formulações, nas quais foi alterado o tipo de pigmento branco (dióxido de titânio – rutilo), assim como foi alterada a percentagens mássica de ligante e foram alteradas, adicionadas e/ou removidas as cargas que foram identificadas como tendo influência no desempenho das propriedades a otimizar, a opacidade, a resistência à fissuração a espessuras elevadas e a resistência à esfrega húmida. Numa primeira fase procedeu-se ao aumento da percentagem mássica de ligante numa tentativa de aumentar a resistência à esfrega húmida e à alteração do tipo de pigmento (pigmento branco C) para um mais apropriado para este tipo de tintas. Como os resultados obtidos não foram os esperados, seguidamente procedeu-se à realização de um jogo de cargas, com o objetivo de verificar o impacto das cargas nos parâmetros em estudo. As alterações ocorreram a nível de cargas compostas por carbonato de cálcio natural (carga E), silicato de alumínio (carga C), silicato de magnésio hidratado (carga G) ou carbonato de cálcio e magnésio (carga J).

Todas as formulações apresentaram um grande impacto na resistência à fissuração, resistência à esfrega húmida e na razão de contraste, contudo a otimização de um parâmetro resulta muitas vezes na diminuição dos valores dos outros, pelo que volta a ser importante encontrar a melhor conjugação entre estas três propriedades.

Assim, o estudo de todas as formulações criadas permitiu concluir que a melhor conjugação entre as três propriedades acima descritas se encontra na formulação TM08, cujas alterações relativamente à formulação TM01 estão descritas na tabela 6.4.

Tabela 6.4- Modificações efetuadas na TM01 para alcançar a TM08.

Formulação Base TM01	Formulação TM08
Pigmento B	Removeu-se da formulação
Pigmento C	Adicionou-se 8,00 %(m/m)
Carga C	Aumentou em 1,00 %(m/m)
Carga H	Removeu-se da formulação
Carga J	Adicionou-se 3,00 %(m/m)
Ligante	Aumentou em 2,44 %(m/m)

Verificou-se uma diminuição do CPV de 78,5% (TM01) para 74,7% (TM08), devido ao aumento da percentagem mássica de ligante e à adição de cargas com menor volume, o que teoricamente resultará num filme com menos porosidade, contudo ainda dentro do intervalo estabelecido para este tipo de revestimentos. A maior percentagem mássica total de cargas na formulação TM08 resultou num aumento das viscosidades Stormer e Brookfield para valores ligeiramente elevados, que teve efeitos na lacagem, o que poderá vir a ser futuramente resolvido através de um ajuste do espessante. No que diz respeito ao aspeto de aplicação, ambas as formulações apresentaram um filme sem qualquer tipo de defeitos e a tinta TM08 ficou caracterizada por uma excelente cobertura, que passou de uma avaliação qualitativa de 2 (TM01) para uma avaliação qualitativa de 0 (TM08). A razão de contraste demonstrou um aumento em quase 1,00% na TM08, relativamente à formulação original, que apresentou uma razão de contraste de 92,40%, o que confirma o

valor qualitativo anteriormente referido e permite uma melhor ocultação e proteção do substrato. A resistência à fissuração das duas formulações apresentou resultados semelhantes, com ambas as tintas a fissurarem perto dos 1300 μm de espessura húmida, porém no que diz respeito espessura seca, a tinta TM08 só fissura a 488 μm , enquanto que a TM01 fissura a 418 μm . A resistência à esfrega húmida aumentou, com as alterações efetuadas na tinta TM08, no entanto nenhuma das tintas se apresentaram como resistentes à lavagem, com a tinta TM01 a perfazer 717 ciclos e a TM08 a perfazer 940 ciclos. Relativamente à perda de espessura, a alteração efetuada verificou-se mais significativa, com a formulação original a pertencer à classe 3, com uma perda de espessura de 23 μm , e a formulação TM08, a apresentar uma perda de espessura substancialmente inferior, igual a 9 μm , e a pertencer à classe 2. Finalmente, no envelhecimento em QUV a tinta TM08 teve um amarelecimento quase nulo. A tinta original apresentou um gizamento que já pode ser considerado substancial, com uma avaliação qualitativa igual a 2, enquanto que a TM08 apresentou níveis mínimos de gizamento, com uma avaliação qualitativa em 0-1, e não foram verificados quaisquer outros defeitos.

Na figura 6.4 está apresentado um gráfico aranha que permite visualizar as consequências que as alterações aplicadas á formulação TM01 apresentaram na formulação TM08.

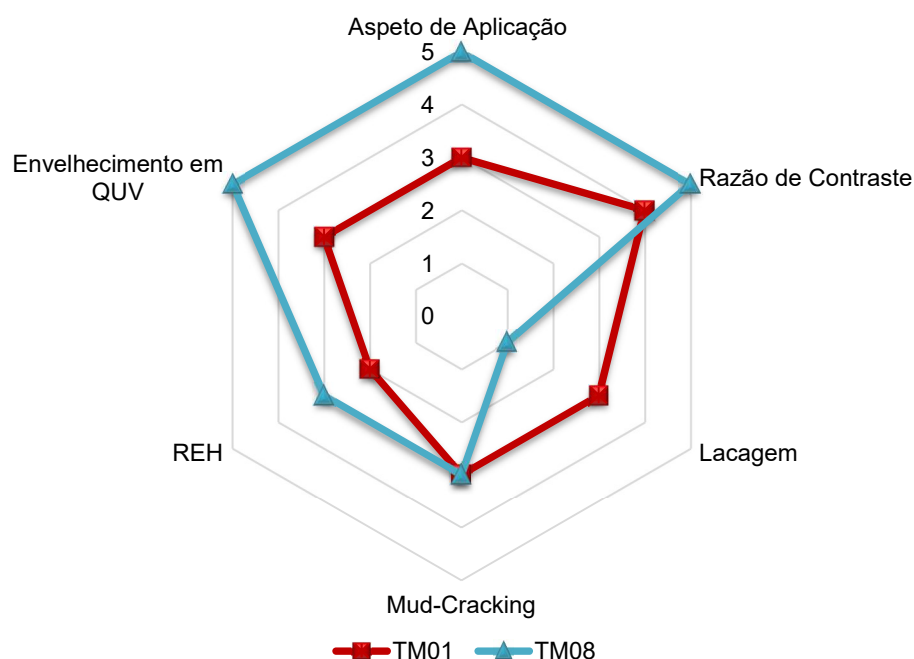


Figura 6.4- Comparação das propriedades das formulações TM01 e TM08 (0 - Péssimo; 5 - Ótimo).

Proposta de Trabalhos Futuros

Apesar de terem sido atingidos bastantes dos objetivos propostos para este estudo, existem diversos trabalhos futuros que podem ser propostos no sentido de tornar este estudo o mais conclusivo possível. Nos esmaltes aquosos, seria importante aumentar os níveis de brilho, pelo que como trabalho futuro era interessante realizar um estudo sobre os efeitos de diversos coalescentes nesta propriedade. Nas tintas acetinadas, é importante otimizar o aspeto de aplicação, mais precisamente aumentar a quantidade de anti-

espuma no sentido de diminuir a formação de bolhas de ar e de microespumas no filme seco, e também ajustar a quantidade de espessante no sentido de melhorar a lacagem. Nas tintas de interior/exterior, a razão de contraste pode ser otimizada com a adição de uma maior percentagem de pigmento branco, e a resistência à fissuração ainda pode atingir melhores níveis com a alteração das cargas com menor tamanho médio de partícula e maior absorção de óleo, para cargas com maior tamanho médio de partícula e menor absorção de óleo. As tintas de interiores mate são o grupo que necessita de um maior investimento futuro, sendo necessário analisar o efeito de cada carga neste revestimento assim como realizar um estudo que incida no ligante, de modo a compreender o porquê de um aumento deste não resultar num aumento na resistência à esfrega húmida.

Como trabalhos futuros é também importante analisar a reprodutibilidade destas formulações e compará-las com as versões existentes no mercado, com o objetivo de assegurar que as formulações em estudo são as melhores opções para o cliente e assim, facilitando a venda do ligante acrílico puro produzido na Resiquímica. Seria ainda interessante testar o comportamento dos revestimentos aqui formulados aquando da utilização de outros tipos de ligante.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D. Bohn, D. Orr, and D. Boss, "Global Coatings Market Overview," *Coatings World*, 2018. [Online]. Disponível: https://www.coatingsworld.com/issues/2018-01/view_features/global-coatings-market-overview. [Acedido em: 11-Abril-2018].
- [2] "Paint and Coating Industry: Chemical Economics Handbook," *IHS Markit*, 2017. [Online]. Disponível em: <https://ihsmarkit.com/products/paint-and-coatings-industry-chemical-economics-handbook.html>. [Acedido em: 11-Abril-2018].
- [3] J. M. Asua, "*Polymer Reaction Engineering*". Blackweel Publishing Ltd, Oxford, 2007.
- [4] J. M. Asua, "Emulsion Polymerization: From Fundamental Mechanisms to Process Developments," *J. Polym. Sci.*, vol. 42, no. 5, pp. 1025–1041, 2004.
- [5] E. Hage Jr., "Aspectos históricos sobre o desenvolvimento da ciência e da tecnologia de polímeros," *Polímeros Ciência e Tecnol.*, vol. 8, no. 2, pp. 6–9, 1998.
- [6] W. Harkins, "A general theory of the mechanism of emulsion polymerization," *J. od Am. Chem. Soc.*, vol. 69, no.6, p. 1428, 1947.
- [7] W. Smith and R. Ewart, "Kinetics of emulsion polymerization," *J. Chem. Phys.*, vol. 16, no.6, p. 592, 1948.
- [8] J. L. Gardon, "Emulsion Polymerization. I. Recalculation and extension of the Smith-Ewart theory," *J. Polym. Sci.*, vol. 64, no.3, pp. 6–623, 1968.
- [9] S. C. Thickett and R. G. Gilbert, "Emulsion polymerization: state of the art in kinetics and mechanisms," *Polymer*, vol. 48, no. 24, pp. 6965–6991, 2007.
- [10] G. Odian, "*Principles of Polymerization*", 4ª Edição, John Wiley & Sons, Inc, New Jersey, 2004.
- [11] C. S. Chern, "Emulsion polymerization mechanisms and kinetics," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 31, no. 5, pp. 443–486, 2006.
- [12] P. H. Araujo, "Distribuição do tamanho de partículas em sistemas heterogêneos de polimerização," Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1999 (Dissertação de Mestrado).
- [13] C. Ralheta, "Novas Dispersões Aquosas Com Morfologia Controlada para Revestimento," Universidade de Aveiro, 2013 (Dissertação de Douturamento).
- [14] M. Schwartz and R. Baumstrak, "Waterbased Acrylates for Decorative Coatings," Vincentz vErlag, Manheim, 2001.
- [15] H. B. Yamak, "Polymer Science", Capítulo 2: "Emulsion Polymerization: Effects of Polymerization Variables on Properties of Vinyl Acetate Based Emulsion Polymers", INTECH, 2013.
- [16] D. Jauregui, "Synthesis and optimization of emulsion polymers," Faculty of Clifornia Polytechnic State University, 2016 (Dissertação de Mestrado).

- [17] D. Beyer, "*Comprehensive Handbook on Emulsion Polymerization and Film Formation*", Clariant (Documento Interno Resiquímica).
- [18] A. V. Herk, "*Chemistry and Technology of Emulsion Polymerization*". Blackwell Publishing Ltd., Netherlands, 2005.
- [19] R. G. Gilbert, "Emulsion polymerization: a mechanistic approach," *Academi Press*, San Diego, 1995.
- [20] F. F. Zuchinali, "Otimização do processo produtivo de emulsão acrílica estirenada para a produção de tintas base água," Universidade Federal de Santa Catarina, 2017 (Dissertação de Mestrado).
- [21] A. K. Khan, B. C. Ray, and S. K. Dolui, "Preparation of core-shell emulsion polymer and optimization of shell composition with respect to opacity of the paint film," *Prog. Org. Coatings*, vol. 62, no.1, pp. 55-70, 2008.
- [22] R. A. Ramli, W. A. Laftah, and S. Hashim, "Core-shell polymers: a review," *R. Soc. Chem. Adv.*, vol. 3, no.36, p. 1543, 2013.
- [23] C. Barros, "*Curso Avançado de Técnicos de Tintas*", 2002 (Documento Interno Resiquímica).
- [24] T. Y. Cao, Q. P. Liu, and J. S. Hu, "Synthesis principle of polymer latex and it's property and application," *Chem. Ind. Press Beijing*, 1997.
- [25] D. I. Lee, "The effects os latex coalescence and interfacial crosslinking on the mechanical properties of latex films," *Polymer*, vol. 46, no.4, pp. 1287–1293, 2005.
- [26] Y. Lu, C. Tseng, J. E. Bunker, T. E. Coorprider, R. W. Most, and G. J. Stanich, "Waterborne core-shell latex polymers," US 5461125A, 1995.
- [27] Norma Portuguesa NP 41, "Tintas e vernizes: Terminologia. Definições." pp. 1–12, 1982.
- [28] J. L. Nogueira, "*Noções Básicas de Tintas e Vernizes - Volume 2*", Associação rede Competência em Polímeros, Ed. Autor 2008.
- [29] D. Stover and F. Werner, "*Paints, Coatings and Solvents*", 2ª Edição, Wiley-VCH, 1997.
- [30] Dow Coating Materials, "One Component, Many Options: the growing role of acrylics in industrial coatings," 2004. [Online]. Disponível em: <http://slideplayer.com/slide/5740415/>. [Acedido em: 25-Maio-2018].
- [31] A. A. Tracton, Ed., "*Coating Technology Handbook*", 3ª Edição, Taylor&Francis Group, 2006.
- [32] W. H. Brendley and R. D. Bakule, "Chemistry and Technology of Acrylic Resins for Coating," *ACS Symp. Ser.*, vol. 285, no.42, pp. 1031–1052, 1985.
- [33] J. L. Nogueira, "*Noções Básicas de Tintas e Vernizes - Volume 1*", Associação rede Competência em Polímeros, Ed. Autor, 2008.

- [34] R. Talbert, "Paint Technology Handbook", Taylor&Francis Group, New York, 2008.
- [35] C. Hare and R. Beck, "Extenders - Paint & Coatings Industry," 2001. [Online]. Disponível em: <https://www.pcimag.com/articles/84133-extenders>. [Acedido em: 29-Julho-2018].
- [36] R. Lambourne and T. A. Strivens, "Paint and Surface Coatings. Theory and Practice", 2ª Edição, Woodhead Publishing Limited, 1999.
- [37] BYK, "Wetting and Dispersing Agents." [Online]. Disponível em: <https://ebooks.byk.com/1/wetting-and-dispersing/pigment-dispersion/>. [Acedido em: 30-Maio-2018].
- [38] J. W. Gooch, "Analysis and deformation of Polymeric Materials: Paints, Plastics, Adhesives and Inks", Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [39] Paint and Coatings Industry, "Role and Function of Rheological Additives in Modern Emulsion and Industrial Coatings," 2001. [Online]. Disponível em: <https://www.pcimag.com/articles/86040-role-and-function-of-rheological-additives-in-modern-emulsion-and-industrial-coatings>. [Acedido em: 24-Maio-2018]
- [40] SpecialChem, "Coalescing Agents in Coatings," 2018. [Online]. Disponível em: <https://coatings.specialchem.com/selection-guide/coalescing-agents-in-coatings>. [Acedido em: 02-Junho-2018].
- [41] Resiquímica, "Tintas Plásticas para Construção Civil." 2001 (Documento Interno Resiquímica).
- [42] F. B. Stieg, "The influence of PVC on paint properties," *Prog. Org. Coatings*, vol. 1, no. 4, pp. 351–373, 1973.
- [43] B. Muller and U. Poth, "Coatings Formulation: An International Textbook", 2ª Edição, European Coatings Tech Files , 2011.
- [44] J. H. Bieleman, "Additives in plastics and paints", Wiley-VCH, New York, 2002.
- [45] M. Van De Mark, "The importance of pH in Waterbornes," *Paint&Coatings Industry*. [Online]. Disponível em: <https://www.pcimag.com/articles/93973-coatings-r-d-notebook-8>. [Acedido em: 17-Agosto-2018].
- [46] S. S. Gwebu and H. Chiririwa, "The Effect of Hydroxyl Ethyl Cellulose (HEC) and Hydrophobically –Modified Alkali Soluble Emulsions (HASE) on the properties and quality of water based paints," *Int. J. Appl. Chem.*, vol. 13, no. 1, pp. 1–13, 2017.
- [47] P. Berce, S. Skale, T. Razborsek, and M. Slemnik, "Influence of coalescing aids on the latex properties and film formation of waterborne coatings," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 134, no. 31, pp. 1–9, 2017.
- [48] H. Lim and S. W. Hoag, "Plasticizer effects on physical-mechanical properties of solvent cast Soluplus Films," *American Association of Pharmaceutical Scientists*, vol. 14, no.3, pp. 903–1000, 2013.

- [49] J. V. Koleske, R. Springate, and D. Brenzinski, "Additives Handbook," 2011. [Online]. Disponível em: <https://www.pcimag.com/ext/resources/AdditivesHandbook/PCI-Additive-Definitions-2011-SECURED.pdf>. [Acedido em: 27-Agosto-2018].
- [50] S. Pilotek, K. Steingroever, and M. Herold, "Improving waterborne coatings using a formulated nanoparticle additive oxylink," *Business Unit Nanotechnology*, 2010. [Online]. Disponível em: <http://www.iscst.com/wp-content/uploads/2015/05/26.-Pilotek.pdf>. [Acedido em: 20-Agosto-2018]
- [51] "Fluoroadditives: Antiblock Characteristics in Architectural Paint Systems," *Paint&Coatings Industry*, 2003. [Online]. Disponível em: <https://www.pcimag.com/articles/83026-fluoroadditives-antiblock-characteristics-in-architectural-paint-systems>. [Acedido em: 23-Agosto-2018].
- [52] D. Burgard, M. Herold, and B. P. GmbH, "The addition of nanoparticles can enhance the performance of water-borne coatings," *European Coatings Dossier*, pp. 42–45, 2016.
- [53] A. Budat and W. Scholz, "Silicone Additives for Paints and Coatings," *Additives in Plastics and Paints*, vol. 56, no. 5, pp. 203–209, 2002.
- [54] D. Burgard, M. Herold, and B. P. GmbH, "Nano-additives for toughening water-borne elastomeric roof coatings," *European Coatings Dossier*, pp. 38–41, 2016.
- [55] A. Zosel and G. Ley, "Influence of crosslinking on structure, mechanical properties, and strength of latex films," *Macromolecules*, vol. 26, no. 9, pp. 2222–2227, 1993.
- [56] F. G. Schwab, "Water Soluble Polymers", Capítulo 19, American Chemical Society, Cleveland, 1986.
- [57] J. Beetsma, "Coating Film Defects," *ULProspector*, 2014. [Online]. Disponível em: <https://knowledge.ulprospector.com/451/pc-coating-film-defects/>. [Acedido em: 30-Agosto-2018].
- [58] A. F. Paulino, "Estudo de Mercado de Tintas de Base Aquosa com Diferentes CPV," Universidade Nova de Lisboa - Faculdade de Ciências e Tecnologia, p. 77, 2018 (Dissertação de Mestrado)
- [59] P. M. Alua, "Optimização da Opacidade de Tintas Aquosas", Universidade Técnica de Lisboa - Instituto Superior Técnico, pp. 45–47, 2012 (Dissertação de Mestrado).

ANEXO CONFIDENCIAL

O presente anexo está sujeito a embargo de divulgação pública visto conter informações confidenciais.