



Madalena Faria Martins Borralho

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Estudo da Influência de Espessantes
em Dispersões Aquosas Vinílicas e sua
Aplicação em Tintas**

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

Orientador: Doutora Ana Mourão, Resiquímica, Resinas Químicas, S.A.
Co-orientador: Professora Doutora Ana Maria Ramos, FCT-UNL.

Júri:

Presidente: Professora Doutora Maria Ascensão Carvalho Fernandes
Miranda Reis, Professora Catedrática, FCT-UNL
Arguente: Engenheira Maria da Conceição Ramos Mouro, Assistência
Técnica, Resiquímica - Resinas Químicas, S.A.
Vogal: Doutora Ana Patrícia Ferreira Filipe Mourão, Responsável pelo
Laboratório de Aplicação, Resiquímica - Resinas Químicas, S.A.



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro, 2014

Madalena Faria Martins Borralho

Licenciada em Engenharia Química e Bioquímica

**Estudo da Influência de Espessantes em Dispersões Aquosas Vinílicas e sua
Aplicação em Tintas**

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

Orientador: Doutora Ana Patrícia Ferreira Filipe Mourão, Responsável pelo Laboratório de Aplicação, Resiquímica - Resinas Químicas, S.A.

Co-orientador: Ana Maria Martelo Ramos, Professora Associada, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Professora Doutora Maria Ascensão Carvalho Fernandes Miranda Reis, Professora Catedrática, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Arguente: Engenheira Maria da Conceição Ramos Mouro, Assistência Técnica, Resiquímica - Resinas Químicas, S.A.

Vogal: Doutora Ana Patrícia Ferreira Filipe Mourão, Responsável pelo Laboratório de Aplicação, Resiquímica - Resinas Químicas, S.A.

Setembro 2014

**Estudo da Influência de Espessantes em Dispersões Aquosas Vinílicas e sua
Aplicação em Tintas**

© Madalena Faria Martins Borralho

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa tem 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.

Agradecimentos

Primeiro que tudo queria agradecer a oportunidade que me foi dada ao realizar o meu estágio no âmbito da Dissertação de Engenharia Química e Bioquímica em ambiente empresarial. Foi uma experiência gratificante que não seria possível sem a ajuda e colaboração de algumas pessoas. Assim, gostaria de agradecer a todos aqueles que contribuíram, de forma direta ou indireta, para a realização deste estágio e deste trabalho.

Agradeço à minha orientadora Professora Ana Ramos, pelo interesse demonstrado e pelos conselhos e sugestões que se mostraram sempre bastante úteis.

Ao administrador da Resiquímica, Resinas Química, S.A. Dr. Marcos Lagoa, e à Eng^a. Susana Carvalho a possibilidade de realizar este estágio.

À Doutora Ana Mourão, pela forma como me orientou, pela sua disponibilidade e por tudo o que me ensinou.

Aos meus colegas, Artur Correia, Abílio Pereira e Maria España (*Laboratório de Assistência Técnica*) pelo acompanhamento do meu trabalho, por tudo o que me ensinaram e por toda a disponibilidade demonstrada.

Aos meus colegas Maria Reis, Rui Maia, Jaime Silva, Bernardo Reis e Ricardo Rosa (*Laboratório de Investigação e Desenvolvimento*) por me terem recebido tão bem e por toda a ajuda e ensinamentos durante as semanas que lá passei.

Aos meus colegas Anca Puiu, Rui Noel, Isabel Miranda, Marta Santos (*Laboratório de Controlo de Qualidade, Resiquímica*) pela simpatia, disponibilidade e boa disposição constantes.

À Eng^a Conceição Mouro, ao Eng.^o Jorge Moniz pela simpatia e ajuda e à Eng^a Catarina Ralheta pela simpatia, por toda a ajuda e acompanhamento do meu trabalho no Laboratório de Investigação e Desenvolvimento.

À D. Madalena Silva pelo carinho, ajuda e simpatia.

À Amaia Horrillo pela amizade criada, e por toda a motivação e conselhos.

À Sofia Pires por todo o apoio que me deu ao longo destes 6 meses, pela ajuda conselhos e força.

Ao João Valentim por tudo. Pelo apoio, ajuda e motivação nos momentos mais difíceis. Pela paciência que teve durante estes 6 meses de realização do estágio e escrita da tese.

À minha família, sem esquecer ninguém, pelo apoio e preocupação.

“There are no secrets to success. It is the result of preparation, hard work, and learning from failure.”

(Colin Powell)

Resumo

As tintas são constituídas por pigmentos/cargas, dispersão, solvente e aditivos. De entre os aditivos, destacam-se os espessantes, que modificam as propriedades reológicas das tintas contribuindo para a ausência de sedimentação, redução de salpicos e de escorrimento.

Esta dissertação tem como principais objetivos o estudo da influência de diferentes espessantes em dispersões aquosas vinílicas, e posteriormente numa tinta interior/exterior bem como as propriedades de aplicação da mesma. Além disso, também se analisa a resistência à tensão de cisalhamento de diferentes dispersões aquosas.

A resistência à tensão de cisalhamento de dispersões aquosas depende da sua composição monomérica inicial e do sistema de estabilização utilizado e vai influenciar diretamente a estabilidade ao armazenamento do sistema dispersão+espessante.

Os espessantes estudados são do tipo associativo (HEUR e HASE) e não-associativo (ASE) e com dois perfis reológicos distintos: newtoniano e pseudoplástico.

Os espessantes newtonianos apresentaram o mesmo comportamento nas três dispersões VAM-VeoVa, mas o mesmo não se verificou nos espessantes pseudoplásticos.

Os espessantes HEUR, independentemente do perfil reológico, e comparativamente com os espessantes HASE e ASE, quando utilizados em concentrações iguais ou inferiores a 1%, têm maior poder de associatividade com as dispersões.

As tintas interiores/exteriores interagem com os espessantes de maneira diferente da dispersão. Neste caso, com uma concentração de 1%, os espessantes acrílicos têm maior poder de associatividade na tinta do que na dispersão. Apesar disso, os espessantes poliuretanos são os mais adequados, uma vez que o objetivo da adição posterior destes espessantes às tintas é aumentar controladamente a sua viscosidade.

Palavras-chave: dispersões VAM-VeoVa, tensão de cisalhamento, espessante, HEUR, HASE, ASE

Abstract

Paints consist of pigments/fillers, dispersion, solvent and additives. Thickeners are one of the main additives presents in a paint, modifying the rheological properties of paints and contributing to reduce sedimentation, spattering and sag.

The main purpose of this thesis was to study the influence of different thickeners in vinyl acetate dispersions, and later in an interior/exterior paint and its application. In addition, it was also studied the resistance to the shear stress of aqueous dispersions.

The resistance to the shear stress of aqueous dispersions depends on its initial monomer composition and on the stabilization system used and will directly influence the storage stability of the dispersion+thickener system.

The studied thickeners may be divided according to their type in associative (HEUR and HASE) and non-associative (ASE) and according to the rheological profile in newtonian or pseudoplastic.

Newtonian thickeners showed the same behavior in the three VAM-VeoVa dispersions, but the same was not true for pseudoplastic thickeners.

The HEUR thickeners, independent of the rheological profile, and compared with HASE and ASE thickeners, when used at or below 1% concentrations confer higher power of associativity to the dispersions.

The interior/exterior paint interact with thickeners in a different way than dispersion. In this case, acrylic thickeners have higher associativity power in the paint that in the dispersion. Nevertheless, polyurethane thickeners are most suitable, since the purpose of the further addition of these thickeners for paints is controllably increase their viscosity.

Key-words: VAM-VeoVa dispersions, shear stress, thickener, HEUR, HASE, ASE

Índice Geral

Agradecimentos.....	i
Resumo	v
Abstract.....	vii
Índice Geral	ix
Índice de Figuras	xiii
Índice de Tabelas	xv
Índice de Equações	xvii
Lista de abreviaturas	xix
Simbologia	xix
1. Enquadramento teórico e objetivos.....	1
2. A Resiquímica	3
2.1. História	3
2.2. Atividade.....	3
2.3. Laboratórios	4
2.4. Qualidade, Ambiente e Segurança	4
3. Química dos Polímeros	7
3.1. Polímero e reações de polimerização.....	7
3.2. Dispersão aquosa	8
3.2.1. Matérias-primas.....	8
3.2.2. Métodos de polimerização	12
3.2.3. Análises Finais	13
3.2.4. Estabilidade mecânica de emulsões.....	14
4. Tintas.....	17
4.1. Noções gerais	17
4.1.1. Pigmentos	17
4.1.2. Cargas.....	18
4.1.3. Ligante.....	18
4.1.4. Solventes.....	19
4.1.5. Aditivos.....	19
4.2. Formulação de tintas.....	21

4.3.	Produção de tintas de base aquosa	22
5.	Reologia	25
5.1.	Tipos de comportamentos reológicos	26
5.1.1.	Comportamento reológico dependente da taxa de cisalhamento	26
5.1.2.	Comportamento reológico dependente do tempo.....	27
6.	Espessantes	29
6.1.	Espessantes inorgânicos	29
6.2.	Espessantes orgânicos	30
6.2.1.	Espessantes celulósicos	30
6.2.2.	Espessantes sintéticos.....	31
6.3.	Espessantes e reologia.....	36
7.	Parte Experimental.....	39
7.1.	Propriedades do Produto tal e qual	40
7.1.1.	Viscosidade Brookfield	40
7.1.2.	Viscosidade Stormer	40
7.1.3.	Viscosidade ICI Cone e Placa.....	41
7.1.4.	pH.....	41
7.1.5.	Resíduo sólido.....	42
7.1.6.	Densidade	42
7.2.	Propriedades do Produto acabado	42
7.2.1.	Aplicabilidade	43
7.2.2.	Lacagem.....	43
7.2.3.	Parâmetros CIELab.....	43
7.2.4.	Razão de contraste	44
7.2.5.	Mud-Cracking	44
7.2.6.	Resistência à esfrega húmida.....	44
7.2.7.	Estabilidade acelerada à armazenagem.....	44
7.2.8.	Resistência à alcalinidade.....	45
7.2.9.	Envelhecimento artificial acelerado de revestimentos em câmara de ensaios ultravioleta (QUV)	45
8.	Apresentação e discussão dos resultados experimentais	47

8.1. Estudo da resistência à tensão de cisalhamento e espessamento de dispersões aquosas.....	47
8.2. Estudo do espessamento de dispersões aquosas vinílicas	51
8.3. Produção e caracterização de uma tinta de base aquosa.....	70
9. Conclusão.....	79
10. Bibliografia.....	81
Anexos.....	83
Anexo A – Polimerização no LID	85
Anexo B – Espessamento e estabilidade à armazenagem	87
Anexo C – Estabilidade à armazenagem das dispersões	89
Anexo D – Estabilidade à armazenagem das tintas.....	93

Índice de Figuras

Figura 2.1 - Complexo industrial da Resiquímica [1].	4
Figura 3.1 - Molécula de emulsionante.	10
Figura 3.2 – Micela.	10
Figura 3.3 - Mecanismo de ação anti-espuma [10].	11
Figura 3.4 - Método de fabrico de polímeros em dispersão [adaptado de [4]].	13
Figura 4.1 - Constituintes de uma tinta.	17
Figura 4.2 - Repulsão eletrostática [adaptado de [10]].	20
Figura 4.3- Efeito <i>doughnut</i> da dispersão [8].	22
Figura 5.1 - Modelo reológico típico [adaptado de [10]].	25
Figura 5.2 - Curvas de fluxo para os diferentes tipos de fluidos não-newtonianos [adaptado de [19]].	27
Figura 5.3 - Comportamentos reológicos dependentes do tempo [adaptado de [19]].	28
Figura 6.1 – Espessantes [20].	29
Figura 6.2 - Espessante não-associativo na presença de partículas de emulsão [21].	31
Figura 6.3 - Espessamento hidrodinâmico [adaptado de [26]].	32
Figura 6.4 - Espessante associativo na presença de partículas de emulsão [21].	33
Figura 6.5 - Estrutura de um espessante HEUR [27].	33
Figura 6.6 - Mecanismo de um espessante HEUR [adaptado de [24]].	34
Figura 6.7 - Estrutura de um espessante HASE [27].	35
Figura 6.8 - Mecanismo de um espessante HASE em água e numa emulsão aquosa [adaptado de [26]].	35
Figura 6.9 - Propriedades da tinta e perfis de viscosidade [adaptado de [8]].	37
Figura 7.1 - Viscosímetro de Brookfield.	40
Figura 7.2 - Viscosímetro de Stormer.	41
Figura 7.3 - Viscosímetro ICI – Cone e Placa.	41
Figura 7.4 - Potenciómetro.	42
Figura 7.5 – Picnómetro de 100 mL.	42
Figura 7.6 - Espectrofotómetro <i>BYK-Gardner</i> .	43
Figura 7.7 - Bloco metálico <i>Meier Gauge</i> e rasoira.	44
Figura 7.8 - Câmara de envelhecimento artificial acelerado.	45
Figura 8.1 - Comportamento da viscosidade Brookfield da dispersão A com os espessantes newtonianos.	53
Figura 8.2 - Comportamento da viscosidade Brookfield da dispersão B com os espessantes newtonianos.	53
Figura 8.3 - Comportamento da viscosidade Brookfield da dispersão E com os espessantes newtonianos.	54
Figura 8.4 - Comportamento da viscosidade Stormer da dispersão A com os espessantes newtonianos.	55

Figura 8.5 - Comportamento da viscosidade Stormer da dispersão B com os espessantes newtonianos.	56
Figura 8.6 - Comportamento da viscosidade Stormer da dispersão E com os espessantes newtonianos	56
Figura 8.7 - Comportamento da viscosidade ICI da dispersão A com os espessantes newtonianos.	57
Figura 8.8 - Comportamento da viscosidade ICI da dispersão B com os espessantes newtonianos.	58
Figura 8.9 - Comportamento da viscosidade ICI da dispersão E com os espessantes newtonianos.	58
Figura 8.10 - Comportamento da viscosidade Brookfield da dispersão A com os espessantes pseudoplásticos.	60
Figura 8.11 - Comportamento da viscosidade Brookfield da dispersão B com os espessantes pseudoplásticos.	60
Figura 8.12- Comportamento da viscosidade Brookfield da dispersão E com os espessantes pseudoplásticos.	61
Figura 8.13 - Comportamento da viscosidade Stormer da dispersão A com os espessantes newtonianos	62
Figura 8.14 - Comportamento da viscosidade Stormer da dispersão B com os espessantes newtonianos	63
Figura 8.15 - Comportamento da viscosidade Stormer da dispersão E com os espessantes newtonianos.	63
Figura 8.16 - Comportamento da viscosidade ICI da dispersão A com os espessantes newtonianos.	64
Figura 8.17 - Comportamento da viscosidade ICI da dispersão B com os espessantes newtonianos.	65
Figura 8.18 - Comportamento da viscosidade ICI da dispersão E com os espessantes newtonianos.	65
Figura 8.19 - Comportamento de cinco espessantes diferentes numa tinta interior/exterior.....	75

Índice de Tabelas

Tabela 4.1 - Principais tipos de tintas [adaptado de [8]].	21
Tabela 6.1 - Propriedades dos espessantes sintéticos associativos [8].	36
Tabela 8.1 – Características das dispersões a utilizar.	48
Tabela 8.2 – Resistência à tensão de cisalhamento.	48
Tabela 8.3 – Espessamento e estabilidade à armazenagem.	49
Tabela 8.4 – Lista dos espessantes a testar.	51
Tabela 8.5 – Características das dispersões a testar.	51
Tabela 8.6 – Viscosidade inicial das dispersões.	52
Tabela 8.7 – Aumento, em %, da viscosidade Brookfield das três dispersões, em relação à viscosidade inicial, para 2% dos espessantes 2 e 3.	54
Tabela 8.8 - Aumento, em %, da viscosidade Stormer das três dispersões, em relação à viscosidade inicial, para 2% dos espessantes 2 e 3.	57
Tabela 8.9 – Aumento, em percentagem, em relação às viscosidades iniciais das dispersões para 5% de espessante.	59
Tabela 8.10 – Aumento, em %, em relação às viscosidades iniciais das dispersões para 2% de espessante.	66
Tabela 8.11 – Estabilidade à armazenagem das dispersões com e sem os espessantes em estudo (temperatura ambiente).	67
Tabela 8.12 - Aumento, em percentagem, em relação ao inicial dos nove espessantes nas dispersões A e B.	68
Tabela 8.13 - Estabilidade acelerada à armazenagem das dispersões com os espessantes em estudo (50°C).	69
Tabela 8.14 - Formulação da tinta A, expressa em partes por peso.	71
Tabela 8.15 - Propriedades do produto tal e qual.	72
Tabela 8.16 - Propriedades do produto aplicado.	73
Tabela 8.17 – Aumento, em percentagem, das viscosidades da tinta e dispersão com 1% de espessante.	75
Tabela 8.18 - Estabilidade acelerada à armazenagem da tinta A e A1.	77
Tabela 8.19 - Estabilidade acelerada à armazenagem da tinta A1 com os espessantes em estudo.	77

Índice de Equações

Equação 4.1 – Concentração de pigmentos em volume (PVC).....	19
Equação 5.1 – Tensão de cisalhamento.	25
Equação 5.2 – Taxa de cisalhamento.	25
Equação 5.3 – Viscosidade de um fluido.	25

Lista de abreviaturas

ASE- Alkali-swealable and alkali-soluble emulsions

HASE- Hydrophobically modified alkali-swellable emulsion

HEUR- Hydrophobically modified ethoxylated urethanes

LID – Laboratório de Investigação e Desenvolvimento

PVC – Concentração de pigmentos em volume

QUV – Câmara de ensaios ultravioleta

TMFF – Temperatura mínima de formação de filme

TMP – Tamanho médio de partícula

VAM – Acetato de vinilo

Veova – Versatato de vinilo

Simbologia

τ – Tensão de cisalhamento

γ – Taxa de cisalhamento

η – Viscosidade de um fluido

rpm – rotações por minuto

1. Enquadramento teórico e objetivos

Os polímeros podem ser formados de diferentes modos. Um desses modos é a polimerização em dispersão, sendo uma das aplicações as tintas.

As tintas, além da dispersão, têm também na sua constituição outros componentes como pigmentos/cargas, solventes e um conjunto de aditivos que são adicionados em pequenas quantidades, e têm como finalidade melhorar as suas propriedades. Os espessantes, que se encontram neste grupo, são adicionados à tinta com o objetivo de melhorar as suas propriedades reológicas e de aplicabilidade.

A dispersão, ou ligante, tem na sua constituição água, iniciadores, monómeros, surfatantes e também alguns aditivos. Durante a produção, transporte e aplicação são sujeitas a altas taxas de cisalhamento, pelo que têm de ter na sua formação um sistema de estabilização capaz de impedir a formação de coágulos.

Este trabalho consiste no estudo de dispersões aquosas vinílicas, com os seguintes objetivos:

- Estudar a resistência à tensão de cisalhamento e espessamento de dispersões aquosas com diferentes constituições;
- Estudar o comportamento de diferentes tipos espessantes em dispersões aquosas vinílicas;
- Avaliar as propriedades de uma tinta vinílica, bem como da influência de diferentes tipos de espessantes na mesma.

Para a concretização destes objetivos, todo o trabalho prático foi realizado na Resiquímica, Resinas Químicas, S.A. Um dos produtos desta empresa são dispersões aquosas para a indústria das tintas, pelo que este se torna um trabalho de interesse para os mesmos.

2. A Resiquímica

2.1. História

A Resintela – Resinas Sintéticas, Lda. - iniciou a produção de resinas no ano de 1957 e tinha como proprietários o grupo Socer (Sociedade Central de Resinas), SARL, o grupo Sepulchre LDA e o grupo Reichhold Chemie AG.

Em 1961, constituiu-se a atual Resiquímica - Resinas Químicas, S.A.. O grupo Socer que detinha 50% do seu capital, em conjunto com parceiros internacionais com conhecimentos na área da química dos polímeros, foi o grande impulsionador da empresa com o objetivo de promover um maior valor acrescentado ao produto base da sua atividade de extração da resina do pinheiro: a colofónia.

Em 1963, já com igual participação dos grupos Socer, SARL e Hercules Powder Company Limited, iniciou-se uma fase de expansão da empresa produzindo-se novos tipos de resinas: resinas alquídicas e algumas resinas de poliéster.

Em 1966, o grupo Hoechst AG adquiriu quotas possibilitando o início da produção e distribuição das emulsões de polímeros. Com este novo grupo, a Resiquímica investiu em novas unidades de produção e equipamentos de instrumentação e controlo de qualidade e foi possível um avanço a nível tecnológico que a tornou no maior produtor de resinas sintéticas em Portugal.

Em fevereiro de 1995 foi implementado um sistema para a qualidade que foi certificado pelo Instituto Português da Qualidade (IPQ) e, em 1997, a empresa foi certificada pela Associação Portuguesa de Certificação (APCER), de acordo com a norma NP EN ISO 9001. No mesmo ano, o capital detido pela Hoechst AG foi transferido para o grupo Clariant.

No fim do ano de 2002, o grupo Socer adquiriu a totalidade do capital social, através da venda do Grupo Clariant, tornando-se assim no único detentor do capital da Resiquímica, Resinas Químicas, S.A..

Em 2007, o Sistema de Gestão Ambiental da Resiquímica foi certificado de acordo com a ISO 14001 e em 2008 obteve-se uma Licença Ambiental por um período de 10 anos [1, 2, 3].

2.2. Atividade

O complexo industrial da Resiquímica situa-se em Mem-Martins (Sintra, Portugal) e apresenta uma área de 67 000 m² (Figura 2.1).



Figura 2.1 - Complexo industrial da Resiquímica [1].

A Resiquímica é, então, uma empresa portuguesa que produz resinas alquídicas, emulsões aquosas de polímeros, poliésteres insaturados e resinas acrílicas de base solvente com aplicação na indústria das tintas, vernizes, adesivos e materiais compósitos, quer para o mercado nacional, quer para o mercado internacional.

De modo a supervisionar, de qualquer ponto da empresa, os processos de produção e armazenagem, a Resiquímica possui uma tecnologia de automação e controlo que permite controlar e registar de forma automática vários dados como caudais, temperaturas e tempos de espera. Esta tecnologia garante a segurança na instalação e a obtenção de um produto com qualidade, sendo as especificações confirmadas pelo laboratório de controlo de qualidade existente em cada fábrica [1].

2.3. Laboratórios

A Resiquímica possui três laboratórios equipados para as suas áreas de atuação: Controlo de Qualidade, onde é analisada a matéria-prima e o produto acabado, Assistência Técnica, onde são feitos ensaios a produtos formulados, e Investigação e Desenvolvimento, onde se desenvolvem novos produtos e é realizado um apoio à produção.

Para além disso, está presente na investigação em associação com universidades e empresas na Rede de Competência em Polímeros (RCP) [1, 2].

2.4. Qualidade, Ambiente e Segurança

A Resiquímica tem implementado o Sistema de Gestão da Qualidade e o Sistema de Gestão Ambiental, de acordo com as normas NP EN ISO 9001 e NP EN ISO 14001, respetivamente, e certificadas pela APCER – Associação Portuguesa de Certificação.

Possui uma Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR), que está equipada com uma moderna tecnologia de automação e controlo que permitem comandar e supervisionar os processos à distância. Esta ETAR tem como objetivo minimizar a produção de resíduos, o consumo de recursos naturais e a produção de efluentes líquidos.

Como o complexo está situado num meio urbano, a segurança é bastante importante, o que fica visível tanto nos investimentos efetuados (controlo automático da produção, equipamentos mais seguros e meios de apoio à emergência) como nos procedimentos implementados e na formação contínua dos seus colaboradores para a utilização de boas práticas [1, 2].

3. Química dos Polímeros

3.1. Polímero e reações de polimerização

A palavra “*polímero*” é de origem grega e significa muitas unidades, sendo que cada unidade é um monómero. As moléculas de monómero estão ligadas covalentemente entre si, e através de uma reação química – polimerização – dão origem aos polímeros.

As propriedades poliméricas mais importantes são a massa molar e a sua distribuição, o tipo de ramificação, a análise dos grupos terminais, a composição monomérica e as características térmicas, ou seja, a temperatura de transição vítrea, que é a temperatura a que o polímero passa de um estado de menor mobilidade para um estado de maior mobilidade [4].

Os polímeros podem ser classificados quanto à sua origem, à sua natureza, ao tipo de monómeros, ao tipo de reação e ao tipo de polimerização.

Quanto à origem, podem ser naturais, se ocorrem na natureza, ou sintéticos se são fabricados pelo Homem. São exemplos de polímeros naturais a celulose e a borracha natural, e de polímeros sintéticos, os poliésteres e o polietileno.

Em relação à sua estrutura podem ser: termoplásticos, termoendurecíveis e elastómeros. Os termoplásticos são polímeros lineares ou ramificados que quando arrefecem, depois de aquecidos até à sua temperatura de fusão, voltam às suas características iniciais. Os elastómeros são fracamente reticulados e sofrem deformação sob baixas tensões aplicadas, sendo que, quando estas são eliminadas, voltam à sua forma inicial. Os termoendurecíveis são fortemente reticulados e não têm temperatura de fusão, pois ao atingir essa temperatura, degradam-se por quebra da reticulação [5].

Quando os polímeros são constituídos só por um tipo de molécula de monómero chamam-se homopolímeros. Por outro lado, se têm mais do que um monómero são copolímeros. Os copolímeros combinam as características dos vários monómeros tornando-se polímeros mais versáteis.

As reações químicas entre os monómeros podem ser de adição ou condensação. Nas reações de adição, tal como o nome indica, adicionam-se sucessivamente unidades de monómero com o mesmo grupo funcional – polímero de adição. Nas reações de condensação forma-se um polímero e outro produto simples, como por exemplo água. Neste caso, os monómeros têm grupos funcionais diferentes – polímero de condensação. São exemplo de polímeros de adição as dispersões aquosas e de polímeros de condensação os poliésteres e resinas alquídicas [6].

Por fim, os polímeros podem ser divididos consoante o modo de polimerização [6, 7]:

- Polimerização em massa – os monómeros e os outros constituintes são misturados e reagem entre si, na ausência de solvente;
- Polimerização em solução – reação dá-se num meio solvente no qual o monómero e o polímero são solúveis;

- Polimerização em dispersão – reação dá-se num meio que não reage, onde o monómero e o polímero são pouco solúveis ou insolúveis. Deste modo acrescenta-se um componente que dispersa as moléculas de monómero e polímero fazendo com que se separem da fase líquida assegurando, assim, a estabilidade do produto. O solvente mais comumente utilizado é a água – **dispersão aquosa**.
- Polimerização em suspensão – reação dá-se, normalmente, num meio aquoso, no qual o monómero é insolúvel. Tal como na polimerização em dispersão o monómero é disperso na água, mas neste caso o iniciador está dissolvido no monómero.

3.2. Dispersão aquosa

Uma dispersão aquosa consiste num sistema heterogéneo no qual uma fase sólida, constituída por partículas esféricas de polímeros com baixa viscosidade, altos pesos moleculares e rendimentos elevados, está dispersa numa fase líquida (água). O facto do meio ser aquoso facilita a agitação e transferência de massa tornando o processo mais seguro e amigável ao ambiente. Além disso, permite uma produção rápida, facilidade de aplicação e segurança no manuseamento, conduzindo a produtos mais económicos [6].

Exemplos de polímeros nesta forma são as dispersões acrílicas puras, estireno-acrílicas, vinílicas-acrílicas e vinílicas-butadieno.

3.2.1. Matérias-primas

As dispersões aquosas são constituídas por [6]:

Água

A água representa 40% a 60% das dispersões aquosas e representa a fase contínua da dispersão. É o meio de dispersão mais barato, inerte e amigável ao ambiente, permitindo a dissipação do calor libertado pela reação de polimerização e a dissolução de alguns componentes adicionados ao longo do processo.

É importante ter em conta o teor em sais da água, pois estes afetam a atividade dos emulsionantes. Quanto menor a dureza da água, ou seja, quanto menor a quantidade de cálcio e magnésio, menos emulsionante é preciso usar na formulação [6].

Monómeros

Os monómeros são os segundos maiores constituintes de dispersões aquosas. Como os polímeros são de adição, os monómeros ligam-se entre si através da ligação dupla existente entre dois átomos de carbono. Para prevenir a polimerização dos monómeros durante a armazenagem, estes são estabilizados com inibidores.

Os monómeros mais utilizados são os ésteres vinílicos (acetato de vinilo, VAM, e versatato de vinilo, VeoVa), os ésteres do ácido acrílico e o estireno. Outros monómeros como o ácido acrílico e o ácido metacrílico são usados em pequenas quantidades e contribuem para a estabilidade do produto final.

As características do produto final são dependentes do tipo e da quantidade de monómeros utilizados. Uma das características mais importantes é a dureza do filme que originam, pelo que podem ser divididos em dois grandes grupos: monómeros duros e monómeros macios. O VAM e o estireno são monómeros duros, enquanto o VeoVa e o acrilato de butilo são monómeros macios [6].

Os monómeros também podem ser divididos em monómeros estabilizadores e monómeros reticulantes. Os monómeros estabilizadores são importantes na preparação, armazenamento e formulação das dispersões, uma vez que formam uma esfera hidrofílica em torno da partícula, e podem atuar como colóides protetores internos. São exemplo destes monómeros o ácido metacrílico, acrilamida e a metacrilamida, entre outros. Os monómeros reticulantes são os principais responsáveis pela otimização de certas propriedades na aplicação, como resistência à esfrega húmida e resistência química. São exemplos destes monómeros os silanos [8].

Surfatantes

Tanto os monómeros como os polímeros são insolúveis, ou pouco solúveis, na água. Deste modo, para garantir que ambos ficam dispersos, é necessário introduzir componentes que sejam compatíveis com as duas fases. Estes componentes são os surfatantes, que podem ser emulsionantes ou colóides protetores, e podem atuar juntos ou em separado.

Os emulsionantes têm moléculas com duas partes distintas: uma hidrofóbica, com afinidade para o monómero e polímero (cadeia linear), e outra hidrofílica, ou seja, com afinidade para a água (Figura 3.1). O emulsionante pode ser aniónico, se a cabeça tem carga negativa ou não iónico se não tem carga elétrica. Os emulsionantes aniónicos são os mais usados e estabilizam as partículas por um mecanismo de repulsão eletrostática. Apresentam como desvantagens o facto de serem instáveis após a adição de eletrólitos, terem sensibilidade à água e uma eficácia limitada para teor de sólidos superior a cerca de 40%. Os emulsionantes não iónicos usam um mecanismo de estabilização estereoquímica para proteger as partículas da coagulação e conferem melhor estabilidade em relação aos eletrólitos, à água e a tensões de cisalhamento elevadas. Por estes motivos é cada vez mais usual utilizar estes dois tipos de emulsionantes, de modo a controlar o tamanho das partículas e conferir maior estabilidade coloidal [9].

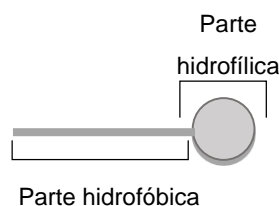


Figura 3.1 - Molécula de emulsionante.

Em solução aquosa, os emulsionantes formam agregados de modo a orientarem-se conforme a sua afinidade, ou seja, as partes hidrofóbicas orientam-se para o polímero e monómero, e as partes hidrofílicas movem-se de modo a ficarem em contacto com a dispersão. O agregado que se forma é uma micela (Figura 3.2) e é no seu interior que se dá a reação. A estabilidade da dispersão depende destas micelas, pelo que os emulsionantes estão sempre acima da concentração micelar crítica, ou seja, acima da concentração à qual se dá a formação destes agregados. Se as micelas são destruídas, a polimerização é mais difícil e é maior a probabilidade de aparecerem grumos [6].

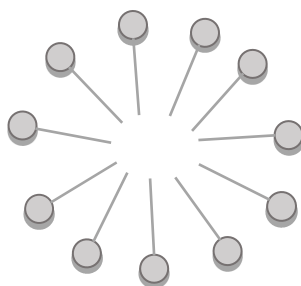


Figura 3.2 – Micela.

Os colóides protetores são polímeros que têm grupos de átomos com grande afinidade pela água, o que possibilita a sua dissolução. O mecanismo é diferente dos emulsionantes, pois formam-se agregados mais complexos entre o polímero a estabilizar e o colóide protetor. Além de estabilizarem a emulsão, os colóides protetores aumentam a viscosidade do produto final. São exemplos de colóides protetores os éteres de celulose e o poli(álcool vinílico).

Assim, a escolha do sistema de emulsionantes é muito importante pois são estes que asseguram a estabilidade durante a polimerização e, posteriormente, no produto final.

Iniciadores

Os iniciadores são substâncias utilizadas para iniciar a reação de polimerização, ou seja, são substâncias que quebram a ligação dupla entre os dois átomos de carbono o que faz com que as moléculas de monómero se adicionem umas às outras.

Os iniciadores mais utilizados são compostos cujas moléculas têm uma ligação fraca entre dois átomos de oxigénio. Quando essa ligação se parte formam-se os radicais, que se

ligam à molécula de monómero mais próxima que, por sua vez, fica reativa e se liga a outra molécula de monómero e assim sucessivamente até que todo o monómero seja consumido.

A quantidade de iniciador que se adiciona é um fator muito importante para a reação. Se for adicionado muito iniciador, esta é demasiado acelerada e é mais difícil controlar a exotermia e mantê-la estável. Por oposição, se a quantidade de iniciador for insuficiente, a reação não se inicia e há acumulação de monómero sendo que, quando a reação se desencadeia, pode ser impossível controlar a exotermia [6].

Além destas matérias-primas há ainda compostos que estão presentes em quase todas as dispersões.

Os **reguladores de pH** servem para ajustar o pH ao valor pretendido. Podem ser ácidos orgânicos, bases, como a amónia, e sais como bicarbonato de sódio. O ajuste é feito antes da polimerização pois o valor pretendido de pH depende dos monómeros. Por exemplo, os monómeros vinílicos polimerizam a pH ácido enquanto os monómeros acrílicos polimerizam quase sempre melhor a pH básico. No final da polimerização ajusta-se o pH, de modo a estabilizar a dispersão, para que não ocorra floculação durante a armazenagem [6, 8].

Os **agentes anti-espuma** têm como função diminuir a formação de espuma sendo que para isso têm de reduzir a tensão superficial em relação ao meio, ser insolúveis no meio e dispersar-se uniforme e rapidamente no mesmo. Existem dois grupos principais de agentes anti-espumas: de silicone, baseados em fluidos siloxanos e sílica hidrofóbica, e orgânicos, que contêm partículas hidrofóbicas dispersas.

No mecanismo de ação anti-espuma, esquematizado na Figura 3.3, a gota de aditivo penetra na lamela de espuma e distribui-se no seu interior. Inicia-se uma “desmolhagem” da gota de anti-espuma, os surfatantes afastam-se da mesma e a lamela de espuma fica mais fina e acaba por quebrar (o ar sai e a bolha colapsa) [8].



Figura 3.3 - Mecanismo de ação anti-espuma [10].

Os **conservantes** têm como função proteger tanto a dispersão como a tinta líquida e o filme aplicado de organismos microscópicos como bactérias, fungos, algas e leveduras. Esta proteção é importante pois evita vários perigos como a decomposição de emulsionantes e espessantes e a variação de pH. A escolha do conservante tem em conta o tipo de ataque mais provável, sem esquecer a compatibilidade com a dispersão [6, 8].

3.2.2. Métodos de polimerização

O processo de polimerização em dispersão compreende três etapas:

- **Iniciação** - onde se formam os radicais livres que irão ativar as moléculas de monómero;
- **Propagação** - onde as moléculas de monómero reagem para formar o polímero;
- **Terminação** - quando já não há monómero livre e as cadeias de polímero terminam o seu crescimento.

Inicialmente a mistura que está dentro do reator é constituída pela fase aquosa, onde se encontram as micelas de emulsionante, que têm solubilizada uma pequena parte do monómero. Quando as moléculas de iniciador são quebradas, as espécies ativas entram nas micelas e ligam-se às moléculas de monómero iniciando-se, assim, a polimerização.

Na fase de propagação dá-se o crescimento das cadeias de polímero até não haver mais monómero livre. Neste ponto, a polimerização termina sendo que as cadeias de polímero estão envolvidas nas micelas de emulsionante, o que lhes garante a estabilidade na fase aquosa. No final desta fase realizam-se as adições finais [6].

Os **métodos de polimerização** das dispersões aquosas podem ser classificados quanto ao tipo de iniciador e quanto à adição de monómero.

Assim, a polimerização pode ser segundo o método de refluxo, no qual a quebra da ligação entre os dois átomos de oxigénio do iniciador é feita por ação temperatura, ou pelo método redox em que a iniciação é feita por ação química. No método redox é necessário adicionar outro composto para reagir com o iniciador e originar as espécies reativas necessárias para tornar a molécula de monómero reativa. Este par de compostos é um par redox e a sua utilização permite, também, diminuir o teor de monómero não reagido (monómero residual) sendo, por isso, adicionado novamente no final da reação de polimerização [6].

Em termos de adição de monómero esta pode ser [6]:

- Sobre a fase aquosa inicial e durante um certo intervalo de tempo;
- Sob a forma de mistura de monómeros e continuamente ao longo da polimerização;
- Sob a forma de pré-emulsão. Neste caso a adição de monómero consiste numa mistura dos mesmos, estabilizada por emulsionantes numa parte da água, e continuamente ao longo da polimerização.

O método da pré-emulsão é mais vantajoso para monómeros pouco miscíveis com a água como é o caso do estireno e dos acrilatos. O facto de os monómeros já estarem estabilizados antes de entrarem na fase contínua facilita a polimerização e contribui para a diminuição da quantidade de grumos e de monómero residual.

Outro método para facilitar a polimerização é adicionar a pré-emulsão ao início e esperar que esta polimerize antes do início da adição contínua. Esta adição inicial tem o nome de pré-

emulsão semente e o seu objetivo é iniciar as cadeias de polímero dentro das micelas que vão crescer com as adições contínuas de monómero e iniciador.

É importante garantir que a pré-emulsão semente polimeriza antes das adições contínuas, de modo a evitar a acumulação de monómero. A evolução desta fase pode ser controlada pelo aumento da temperatura.

Por outro lado, a quantidade da pré-emulsão semente vai determinar o tamanho das partículas da dispersão e, conseqüentemente, da viscosidade, pelo que tem de ser rigorosamente pesada. Se a quantidade inicialmente carregada for muito elevada formar-se-ão muitas partículas, a dificuldade de cada uma delas se movimentar será maior, aumentando, assim, a viscosidade, o que pode favorecer o aparecimento de grumos. Por oposição, se a quantidade carregada for reduzida formar-se-ão poucas partículas e a viscosidade será baixa, podendo ser impróprio para a aplicação desejada [6].

O processo de produção de uma dispersão aquosa, seguindo o método de pré-emulsão, está representado na Figura 3.4.

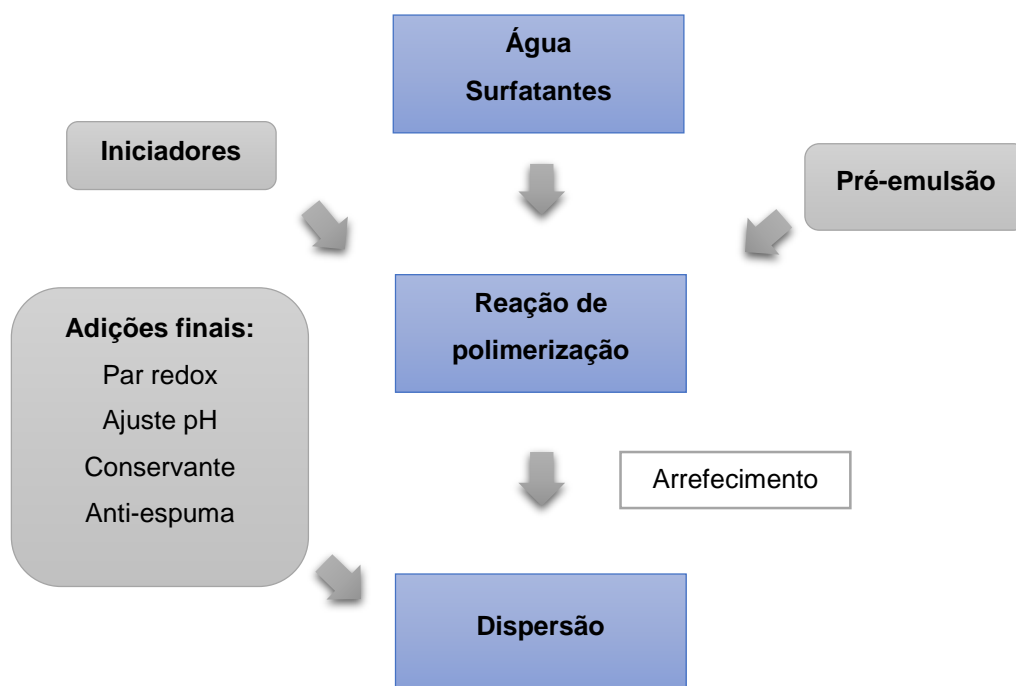


Figura 3.4 - Método de fabrico de polímeros em dispersão [adaptado de [4]].

3.2.3. Análises Finais

Depois de fabricar a dispersão é necessário avaliar se tem as características pretendidas. Para isso têm-se em consideração os seguintes parâmetros:

Aspetto filme

A avaliação do filme de dispersão permite fornecer informação sobre a forma como decorreu a reação, através da presença, ou não, de grumos e de ar em excesso.

Resíduo sólido

Outro método de controlar a reação será avaliar a quantidade de polímero em dispersão, determinando-se, para isso, o resíduo sólido da dispersão. Este parâmetro é uma forma de controlar a reação de polimerização, pois um resíduo sólido baixo pode indicar uma polimerização deficiente (isto é, demasiado monómero não reagido).

pH

É importante verificar se a dispersão se encontra na gama de pH em que é mais estável.

Resíduo ao peneiro

Permite determinar a quantidade de polímero sólido ou grumos com diâmetro acima da abertura de malha da rede usada.

Tamanho médio de partícula (TMP)

É um indicativo da qualidade da dispersão, sendo função do seu tipo de sistema emulsionante.

Viscosidade Brookfield

A viscosidade é um fator importante pois é indicativo de como o produto será aplicado.

Temperatura mínima de formação de filme

Permite determinar a temperatura acima da qual a dispersão produz um filme isento de fissuras, sob condições específicas.

3.2.4. Estabilidade mecânica de emulsões

As emulsões são submetidas a fortes tensões de cisalhamento durante a produção, transporte e aplicação. Tendo em conta que a probabilidade das partículas de emulsão colidirem umas com as outras é linearmente proporcional ao gradiente de velocidade do sistema, a altas tensões de cisalhamento, a frequência e a intensidade de colisão entre as partículas aumenta, o que prejudica a estabilidade e pode levar à coagulação das partículas.

A estabilidade mecânica está maioritariamente relacionada com o sistema de estabilização utilizado dependendo, também, da eficiência mecânica do revestimento das partículas de emulsão, da superfície eletrostática das partículas que possibilita que estas se repilam umas às outras, da densidade das partículas em relação à densidade do meio aquoso e da viscosidade.

No que diz respeito ao sistema de estabilização utilizado, e tal como dito no capítulo 3.2.1, os surfatantes não-iônicos desempenham um papel muito importante para evitar a coagulação das partículas. Quanto mais espessa a camada de surfatante não iônico adsorvida em torno das partículas de polímero, maior será a força de repulsão estereoquímica entre as partículas que colidem, ou seja, melhor é a estabilidade mecânica. Além disso, a adição de colóides protetores, que são surfatantes não-iônicos solúveis, e de uma pequena quantidade de surfatantes aniônicos contribui para o aumento da estabilidade das partículas contra a coagulação [11].

4. Tintas

4.1. Noções gerais

As tintas estão presentes no dia-a-dia em diversas áreas como decoração, marcação de estradas, equipamentos desportivos, computadores e veículos, de modo a oferecer proteção e embelezar o produto.

Segundo a norma portuguesa NP41 uma tinta é 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, dispersão em produtos voláteis ou fusão, é convertível ao fim de certo tempo, numa película sólida, corada e opaca [10].

A tinta é constituída pelo extrato seco, que contém os componentes residuais após a evaporação dos solventes, ou seja, pigmentos cargas e ligante, e pelo veículo volátil, que contém os solventes [12].

Assim sendo, os constituintes de uma tinta podem ser divididos nos seguintes grupos:



Figura 4.1 - Constituintes de uma tinta.

Estes constituintes interagem entre si, tanto química como fisicamente, possibilitando a obtenção das características desejadas na formulação.

4.1.1. Pigmentos

Os pigmentos são sólidos bastante finos e, geralmente, insolúveis no veículo da tinta. Estes constituintes são responsáveis pela coloração e contribuem para a opacidade ao alterar as propriedades óticas dos produtos em que são incorporados. Estas características dos pigmentos são justificadas pela combinação da absorção e difração da luz visível com a qual interagem. A cor do pigmento, que é influenciada pela estrutura química, é determinada pela absorção da luz enquanto a opacidade, que está relacionada com o índice de refração, resulta da difração. Além de cor e opacidade, os pigmentos também conferem durabilidade, resistência à corrosão, estabilidade à luz, brilho e resistência mecânica [8, 10].

Os pigmentos podem ser classificados como naturais ou sintéticos e, quimicamente como orgânicos ou inorgânicos. Os pigmentos naturais são obtidos diretamente da natureza, enquanto os pigmentos sintéticos sofrem um processo químico. Os pigmentos orgânicos são

responsáveis pelo brilho das tintas enquanto os pigmentos inorgânicos são responsáveis pela cor branca e preta, resistência à luz e estabilidade à temperatura [13].

4.1.2.Cargas

As cargas, também mencionadas como pigmentos auxiliares, são compostos inorgânicos e são utilizados para melhorar as condições de aplicação ou para diminuir o custo de uma formulação, quer em peso, quer em volume. Distinguem-se dos pigmentos pois têm índice de refração inferior a 1,7, ou seja, têm um poder de cobertura inferior. Influenciam diversas características como brilho, resistência à abrasão, cor e distribuição do tamanho das partículas. Os tipos de cargas mais utilizados são carbonato de cálcio, dolomite, barita, talco, mica e diatomite [8, 12].

4.1.3.Ligante

O ligante, também designado por veículo seco é responsável pela formação da película sólida e pela ligação entre as cargas e os pigmentos, garantindo assim a coesão da tinta [10].

É um componente muito importante pois determina as propriedades de uma tinta tais como propriedades mecânicas (p.e. elasticidade), resistência à alcalinidade, resistência à intempérie e à radiação ultravioleta, brilho, pegajosidade superficial e resistência ao bloqueamento [8].

Quando são tintas de base aquosas o ligante também pode ser denominado dispersão ou emulsão e consoante o tipo de monómeros presentes na dispersão, estas podem ser:

- Acrílicas puras: dispersões aquosas constituídas por um monómero macio, como o acrilato de butilo e um duro como o metacrilato de metilo. Todos os acrilatos copolimerizam com monómeros funcionais para se obterem propriedades aceitáveis ao nível da solidez.
- Vinílicas: dispersões aquosas que podem ser homopolímeros de VAM ou então podem ser compostas por VAM, que é um monómero duro, e por um monómero macio como esteres do ácido acrílico ou VeoVa.
- Estireno-acrílicas: dispersões aquosas constituídas por estireno, que é um monómero duro, e ésteres dos ácidos metacrílicos, que são monómeros macios, como por exemplo o 2-etilhexilacrilato.

As dispersões acrílicas puras são utilizadas principalmente para a produção de esmaltes. São mais caras do que as estireno-acrílicas e do que as vinílicas devido ao elevado custo dos monómeros constituintes. No entanto, o preço elevado é justificado pelas suas propriedades óticas (transparência), resistência aos agentes atmosféricos, à alcalinidade e à água.

A principal aplicação das dispersões estireno-acrílicas são as tintas interior mate. Nestas dispersões o estireno é utilizado para aumentar a resistência dos monómeros mais macios, como o acrilato de butilo. É normalmente mais barato que os outros monómeros utilizados e melhora

as propriedades de adesão. Por outro lado, quando exposto a radiação ultravioleta, apresenta tendência de amarelecimento.

O acetato de vinilo apresenta boa adesão a uma grande variedade de substratos pelo que as dispersões de homopolímeros de acetato de vinilo têm como aplicações adesivos para madeira, papel e embalagem. É muito rígido e não possui boas propriedades de solidez e resistência à água. Como forma de ultrapassar estas desvantagens, e mantendo sempre as boas propriedades de adesão, é copolimerizado com um acrilato.

Pode ser, também, copolimerizado com o VeoVa - dispersões VAM-VeoVa. Estas dispersões têm como principais aplicações tintas exteriores, tintas interiores e tintas acetinadas, o que demonstra a versatilidade deste copolímero. Apresentam elevada resistência à esfrega e à água. Além disso, permite uma melhor resistência à alcalinidade do que as outras dispersões vinílicas [14, 15, 16].

A relação entre cargas, pigmentos e ligante exprime-se em termos de concentração de pigmentos em volume (PVC, Equação 4.1), pois o desempenho da tinta é dependente do volume que é aplicado.

$$PVC (\%) = \frac{Volume_{pigmentos} + Volume_{cargas}}{Volume_{pigmentos} + Volume_{cargas} + Volume_{ligante}} \times 100$$

Equação 4.1 – Concentração de pigmentos em volume (PVC).

Assim, facilmente se percebe que quanto maior a quantidade de ligante, menor o PVC. Nos casos extremos, se o PVC for 0 o revestimento é constituído só por ligante, ou seja, é um verniz, e se o PVC for 100% o revestimento só terá pigmentos. À quantidade mínima necessária de ligante para cobrir cargas e pigmentos, ou seja, para preencher os interstícios entre as partículas de pigmento dá-se o nome de PVC crítico [8].

4.1.4.Solventes

Nos constituintes da tinta que compõe o veículo volátil, encontram-se os solventes, que são líquidos voláteis nas condições normais de secagem, capazes de dissolver o veículo fixo. São utilizados para mudar as propriedades físico-químicas de uma tinta tais como viscosidade, tempo de secagem e tempo de aplicação, entre outras [12].

4.1.5.Aditivos

Os aditivos são substâncias incorporadas em pequena percentagem nas tintas com o fim de lhes alterar determinadas características de modo a facilitar o fabrico, melhorar a estabilidade no armazenamento, facilitar a aplicação e resolver outros defeitos que possam aparecer [10].

Além dos aditivos que se adicionam na dispersão, como os agentes anti-espuma, reguladores de pH e conservantes, existem outros aditivos usados na produção de tintas de base aquosa como agentes dispersantes, coalescentes e espessantes.

Os **agentes dispersantes** são utilizados para evitar a aglomeração e posterior floculação das partículas primárias de pigmentos e cargas, de modo a assegurar uma opacidade ótima. Influenciam várias propriedades da tinta com a estabilidade à armazenagem, o poder ligante e o brilho [8].

Podem atuar por repulsão electrostática ou impedimento estereoquímico, estando isso dependente do PVC da tinta. Se o PVC é baixo, as partículas estão separadas e o melhor método para as estabilizar é a repulsão elétrica. Por outro lado, se o PVC é elevado, como é impossível evitar o contacto entre as partículas utiliza-se o impedimento estereoquímico.

Para a repulsão eletrostática (Figura 4.2), a superfície das tintas tem de estar carregada eletricamente, o que é conseguido pela “colagem” de um polímero – polieletrólito. Os polieletrólitos podem ser polifosfatos e poliácidos carboxílicos.

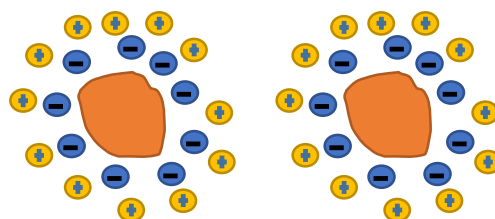


Figura 4.2 - Repulsão eletrostática [adaptado de [10]].

No caso do impedimento estereoquímico, os agentes dispersantes possuem grupos com afinidade para os pigmentos e cadeias compatíveis com os ligantes. Os aditivos adsorvem na superfície do pigmento e as cadeias estendem-se o mais possível afastando-se do pigmento, impedindo assim que as partículas se aproximem uma das outras. Para além disso, a interação entre as cadeias e o ligante é tão forte que se forma uma película à volta das partículas, o que dificulta ainda mais a floculação [10].

As propriedades de aplicação das tintas desenvolvem-se no filme. Para ajudar no processo de filmificação adicionam-se **coalescentes**, que são solventes que diminuem a temperatura mínima de formação de filme (TMFF). Esta temperatura é muito importante pois a tinta tem de formar um filme durante todo o ano, ou seja, tanto a baixas como altas temperaturas. As propriedades do polímero que mais afetam a TMFF são temperatura de transição vítrea e o tamanho e morfologia das partículas. Além de facilitarem a formação do filme, os coalescentes melhoram as suas propriedades como resistência à esfrega, lavagem e brilho [17]. São exemplos de coalescente o propilenoglicol, o texanol e o *white spirit*.

Os **espessantes** são aditivos que influenciam a reologia e aplicabilidade da tinta. Enquanto as tintas estão armazenadas os pigmentos e cargas têm tendência a sedimentar e criar depósito no fundo. Por outro lado, consoante a superfície em que a tinta é aplicada a tensão de cisalhamento tem diferentes intensidades. Por exemplo, se a aplicação for em superfícies

inclinadas ou verticais, que têm uma tensão de cisalhamento mais baixa, podem ocorrer escorridos. Assim, para resolver estes problemas, é preciso obter uma viscosidade mais elevada para baixos valores de taxa de cisalhamento, o que é possível com a utilização de espessantes. Além da aplicação pretendida, os espessantes também podem influenciar o brilho, a resistência à água, resistência à corrosão e estabilidade a agentes atmosféricos [8, 10].

No capítulo 6, os espessantes serão abordados mais detalhadamente.

4.2. Formulação de tintas

A formulação de uma tinta depende das propriedades e desempenho pretendido, do substrato onde irá ser aplicada, e também do modo de aplicação (rolo, pincel, spray). Antes da aplicação, as tintas são caracterizadas pelas suas propriedades reológicas, e depois da aplicação são avaliadas pela determinação de propriedades de revestimento como brilho, elasticidade, dureza e aderência.

A divisão dos tipos de tinta é feita segundo o seu PVC. Assim, consoante a aplicação pretendida, as tintas podem ser classificadas em vários tipos. A Tabela 4.1 exemplifica os principais tipos de tinta, teor em ligante, PVC típico, estrutura e aplicações das mesmas.

Tabela 4.1 - Principais tipos de tintas [adaptado de [8]].

Tipo de tinta	Teor em Ligante (%)	PVC ca. (%)	Estrutura do filme	Aplicações
Tinta interior Mate	8-16	70-85	Mate, poroso, elevado teor em cargas	Interior
Tinta Acetinada	40-55	25-40	Fechado, cargas finas, brilho 60° ca. 20-30	Interior - cozinhas e casas de banho
Tinta Exterior	30-45	35-50	Fechado, cargas lamelares	Exterior - superfícies lisas e rugosas
Membrana elástica	45-60	25-40	Fechado, cargas finas, meio brilho	Exterior - impermeabilizante e elastomérico, elevada espessura
Tintas alto brilho (esmaltes)	60-80	15-20	Fechado, pigmentos/cargas muito finos, brilho elevado	Interior - casas de banho, cozinhas, madeira, metal, exterior em superfícies lisas
Verniz	95-100	0	Fechado, transparente, não pigmentado	Madeira, betão
Primário	95-100	0	Idealmente não filmificado, não pigmentado	Interior e Exterior – todos os substratos

4.3. Produção de tintas de base aquosa

A produção de tintas de base aquosa consiste num processo descontínuo que envolve um conjunto de operações de adição/homogeneização sob agitação e dispersão. Pode ser dividido em três etapas: pré-mistura, dispersão ou moagem e acabamento.

Na fase de pré-mistura misturam-se as diversas matérias-primas adicionando-se, num misturador, a água, dispersantes, anti-espuma e conservantes.

De seguida, passa-se para a fase de dispersão. A dispersão é um dos aspetos mais importantes quando se fabrica uma tinta pois é esta que condiciona a obtenção de uma tinta de qualidade. Nesta fase, já com a mistura no dispersor, são adicionados os pigmentos e cargas, sob agitação. Por aumento da velocidade, o dispersor imprime à mistura uma circulação fluida, de modo a garantir a ausência de turbulência e zonas mortas no interior do recipiente. Quando se atinge a velocidade de rotação ideal (15-25 m/s), forma-se uma cratera no fundo da qual se distingue o centro do disco. Este fenómeno é denominado efeito *doughnut* (Figura 4.3) e, para ocorrer, o diâmetro do disco de agitação (d) deve estar compreendido entre $1/2$ e $1/3$ do diâmetro do recipiente. O disco deve estar acima do fundo do recipiente pelo menos $1/2$ de d , e finalmente a altura do fluido deve ser 1 a 2 vezes o diâmetro do disco de agitação. Dependendo do tipo de cargas e pigmentos, o período de dispersão varia entre 10 e 20 minutos.

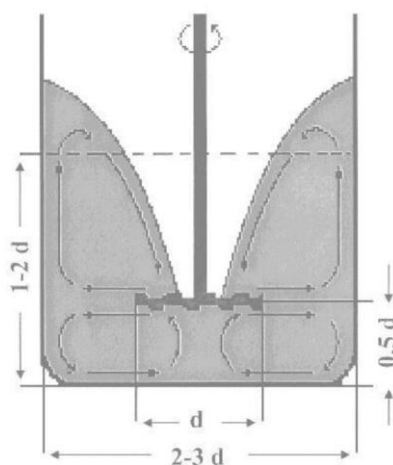


Figura 4.3- Efeito *doughnut* da dispersão [8].

O processo de dispersão envolve três fases: molhagem, dispersão e estabilização da dispersão. A molhagem é a etapa mais importante e para a mesma ser correta é preciso garantir que a tensão superficial do meio é mais baixa do que a energia de superfície livre do pigmento. Como a água tem uma elevada tensão superficial, em meio aquoso, é difícil ocorrer a molhagem da superfície das partículas de pigmento. Assim, quando se adiciona um pigmento seco ao meio em que ocorre a dispersão, a tendência deste é a formação de flocos e agregados. Para evitar esta tendência e permitir uma correta molhagem, é necessário que o meio aquoso penetre tanto nos flocos, como nos agregados. A taxa de molhagem é controlada pela viscosidade do meio e depende do tipo de pigmentos. Os pigmentos inorgânicos têm superfícies altamente polares e,

como tal, não existem dificuldades na molhagem. Pelo contrário, a maioria dos pigmentos orgânicos requer um surfatante para molhar a superfície das suas partículas.

A dispersão consiste na quebra das ligações existentes entre as partículas dos pigmentos e cargas. Esta quebra é feita recorrendo a equipamentos de moagem a alta velocidade, de modo a que a energia fornecida ao sistema permita a formação de partículas mais pequenas e, por isso, com maior área de superfície de contato com o meio aquoso.

A estabilização da dispersão das partículas dos pigmentos/cargas é necessária para evitar a floculação reversível e manter uma boa dispersão dos mesmos. Se a tinta não estiver estabilizada, as partículas atraem-se entre si, formando novamente flocos.

Um processo de dispersão incorreto pode originar vários problemas como sedimentação, floculação, aglomeração, gellificação e agregação das partículas. O grau de dispersão é avaliado com recurso à régua de Hegman. Se for um esmalte, o grau de moagem tem que ser pelo menos 7, enquanto numa tinta Mate o grau 5 já é aceitável.

A última etapa do processo de produção é o acabamento. Nesta etapa adiciona-se a dispersão, ajusta-se a viscosidade com outro espessante e por fim adicionam-se os anti-espuma, coalescentes, e outros aditivos necessários para obter as características pretendidas [8, 10].

5. Reologia

A reologia é a ciência que estuda o comportamento dos materiais em termos de deformação e fluidez, quando sujeitos a forças externas.



Figura 5.1 - Modelo reológico típico [adaptado de [10]].

Um modelo reológico típico está representado na Figura 5.1. A camada líquida entre dois planos paralelos é sujeita à ação de uma força tangencial ao plano superior - tensão de cisalhamento (τ), Equação 5.1.

$$\tau = \frac{F}{A} = \frac{N}{m^2}$$

Equação 5.1 – Tensão de cisalhamento.

Assumindo que os dois planos estão separados por uma distância x e que só o plano superior se move, conclui-se que, ao aplicar a força F , o plano superior desloca-se na direção da força com uma velocidade v em relação ao plano inferior. O gradiente de velocidades que se forma é designado por taxa de cisalhamento (γ) (Equação 5.2)

$$\gamma = \frac{v}{x} = \frac{m}{s}$$

Equação 5.2 – Taxa de cisalhamento.

Assim, matematicamente, a viscosidade define-se como a derivada do gráfico entre tensão de cisalhamento por unidade de área entre dois planos paralelos de um fluido em movimento relativo (τ) e o gradiente de velocidades (γ) entre os planos (Equação 5.3).

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{Pa}{s}$$

Equação 5.3 – Viscosidade de um fluido.

Fisicamente, a viscosidade de um fluido mede a resistência interna oferecida ao movimento relativo de diferentes partes desse fluido, ou seja, mede a resistência de um líquido em escoar [10].

Se o gráfico da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento, a temperatura e pressão constantes, for linear, a viscosidade será constante e igual ao coeficiente angular da reta e o fluido diz-se newtoniano. Neste caso, $d\tau/d\dot{\gamma}$ representa a viscosidade absoluta.

Quando as soluções e dispersões apresentam desvios a este comportamento ideal, ou seja, quando a viscosidade varia para diferentes temperaturas, tensões e taxas de cisalhamento, o fluido é não-newtoniano e $d\tau/d\dot{\gamma}$ é a viscosidade aparente (η_{ap}).

Dentro do fluido não-newtoniano, distinguem-se dois tipos de comportamentos reológicos:

- Comportamento dependente da taxa de cisalhamento: pseudoplástico, dilatante e bingham;
- Comportamento dependente do tempo: tixotrópico e reopético.

5.1. Tipos de comportamentos reológicos

5.1.1. Comportamento reológico dependente da taxa de cisalhamento

Os fluidos que apresentam uma diminuição da viscosidade aparente com a taxa de cisalhamento são denominados **pseudoplásticos**. O comportamento pseudoplástico pode ser explicado por dois motivos:

- As partículas assimétricas, quando estão em repouso, estão orientadas de forma aleatória e próximas umas das outras. Quando têm de se deslocar (fluir), orientam-se preferencialmente na direção do escoamento reduzindo, desse modo, a sua resistência ao mesmo.
- Alguns sistemas poliméricos no estado fundido apresentam em repouso uma estrutura enovelada, e quando são orientados na direção do escoamento assumem uma forma linear.

Exemplos de fluidos pseudoplásticos são soluções de polímeros de alto peso molecular, pasta de dentes, lamas e óleos de motor.

Os fluidos **dilatantes** apresentam uma viscosidade aparente crescente com o aumento da taxa de cisalhamento. Estes fluidos comportam-se como um líquido a baixas tensões de cisalhamento, mas podem tornar-se tão rígidos quanto um sólido quando sujeitos a tensões de cisalhamento elevadas. Este comportamento ocorre em sistemas com mais de uma fase, em que uma delas tem partículas grandes e assimétricas que, com o aumento da taxa de cisalhamento, se aproximam resultando daí um aumento da resistência ao fluxo. São exemplos de fluidos dilatantes algumas pastas de cimento.

Por fim, os **plásticos de Bingham** são fluidos que têm um valor de tensão residual de cisalhamento que tem de ser ultrapassado para que o material apresente um fluxo viscoso. São exemplos destes fluidos lamas e polpas de frutas [18].

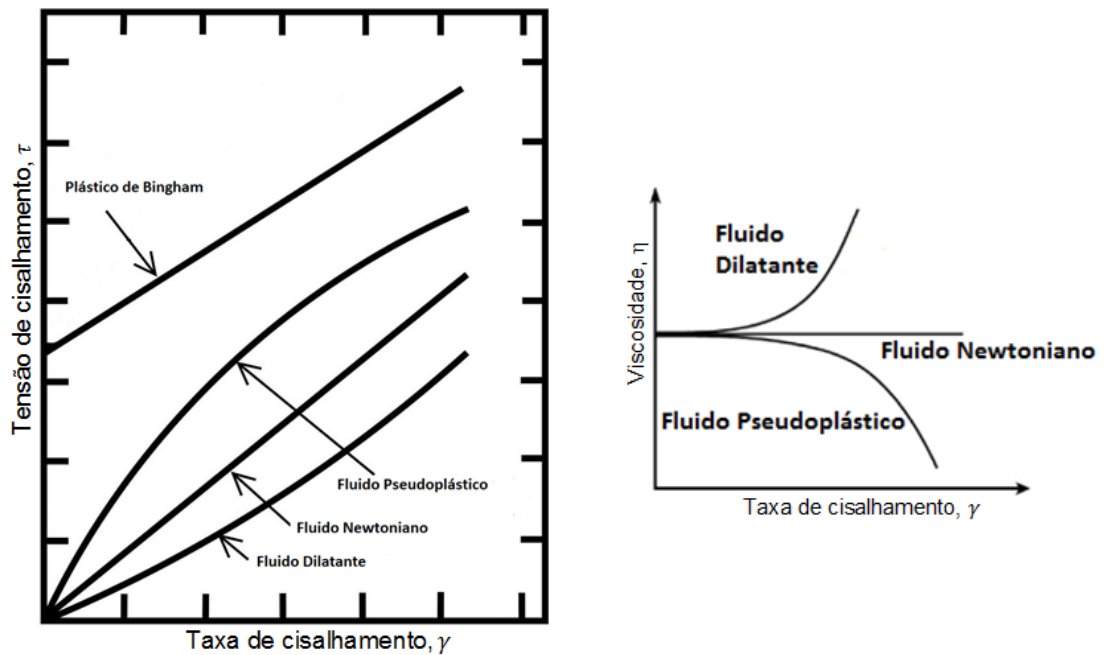


Figura 5.2 - Curvas de fluxo para os diferentes tipos de fluidos não-newtonianos [adaptado de [19]].

5.1.2. Comportamento reológico dependente do tempo

Os fluidos cujo comportamento reológico é dependente do tempo são materiais em que a viscosidade varia com o tempo para uma dada taxa de cisalhamento (Figura 5.3). Quando a viscosidade aparente diminui com o tempo de aplicação, a taxa de cisalhamento constante, o fluido diz-se **tixotrópico**.

Se um fluido tixotrópico ficar em repouso durante algum tempo, a viscosidade aparente aumentará pois formar-se-á uma estrutura mais organizada das partículas em suspensão. Se de seguida for sujeito a cisalhamento, a uma velocidade de agitação constante, a viscosidade aparente decrescerá com o tempo até ser atingido o equilíbrio entra a quebra e a reconstrução da estrutura. São exemplos destes fluidos algumas tintas, a margarina e o ketchup.

Por oposição, os fluidos cuja viscosidade aparente aumenta com o tempo de aplicação, a taxa de cisalhamento constante, denominam-se de **reopéticos**. Exemplos deste tipo de fluido são a maionese e a clara de ovo [18].

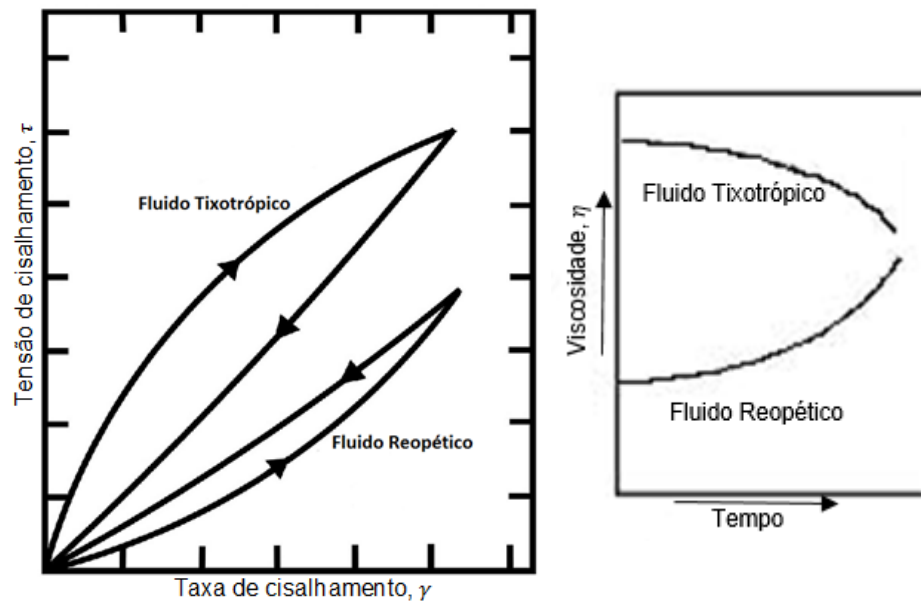


Figura 5.3 - Comportamentos reológicos dependentes do tempo [adaptado de [19]].

6. Espessantes

Como referido no capítulo 4, os espessantes são aditivos adicionados às tintas de modo a obter as melhores características reológicas e garantir, assim, que o produto final atinge o equilíbrio desejado entre a consistência, durabilidade e boas propriedades de aplicação. Essas características são influenciadas principalmente pelo ligante, mas também pelos pigmentos, cargas e outros aditivos.

Os espessantes podem ser inorgânicos ou orgânicos. Os espessantes orgânicos são divididos em produtos à base de química orgânica sintética, como poliuretanos, ou baseados em matérias-primas naturais, como a celulose. Por sua vez, os espessantes sintéticos podem ser divididos, de acordo com a sua estrutura, em tipo não-associativo e tipo associativo [20] (Figura 6.1).

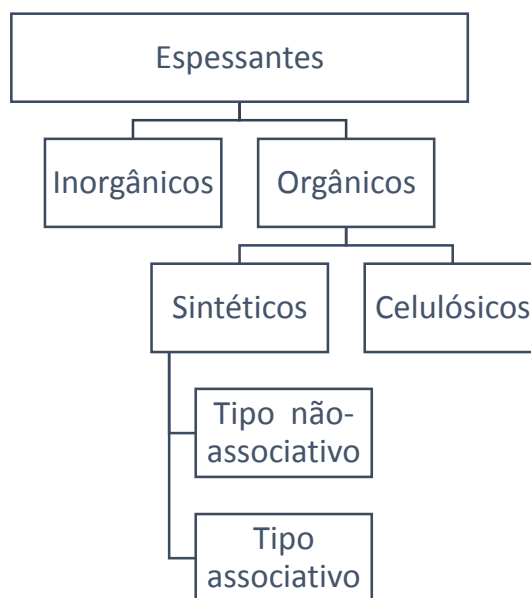


Figura 6.1 – Espessantes [20].

6.1. Espessantes inorgânicos

Os espessantes inorgânicos são obtidos a partir de partículas lamelares de smectite natural ou sintética. O corpo das partículas está carregado negativamente, pelo que estas se repelem devido às forças electrostáticas, ao mesmo tempo que se dispersam homoganeamente por todo o líquido. Por outro lado, as arestas das partículas são neutras ou com carga positiva, e quando a taxa de cisalhamento é baixa, as partículas atraem-se devido à existência de forças de Van der Waals, formando uma estrutura tridimensional, e conseqüentemente aumentando a viscosidade. Esta estrutura é desfeita quando se exercem forças externas, como no caso da agitação, e assim o líquido passa a fluir normalmente.

Para garantir que o espessante é devidamente hidratado de modo a formar a estrutura de gel, este deve ser dispersado em água antes de serem adicionadas as restantes matérias-primas. Assim, evita-se o encapsulamento das partículas lamelares e a consequente não atuação das forças electrostáticas e de Van der Waals das partículas lamelares pelos dispersantes ou outros aditivos.

Deste modo, os espessantes inorgânicos têm a propriedade de espessar a água e são por isso utilizados juntamente com os espessantes celulósicos para modificar o comportamento de tintas de base aquosa. Estes espessantes requerem ativação química para enfraquecer as forças de Van der Waals de modo a garantir a separação das partículas e a formação de um gel perfeito [10].

6.2. Espessantes orgânicos

6.2.1. Espessantes celulósicos

Os espessantes celulósicos são éteres de celulose que são formados por cadeias cíclicas de unidades de β -anidro-glicose, sendo que cada unidade contém três grupos OH reativos.

Assim, são formadas fortes ligações de hidrogénio entre as cadeias de polímero e as moléculas de água, o que conduz a uma redução da mobilidade das mesmas, e consequente espessamento da fase aquosa.

Conclui-se, então, que este tipo de espessantes gera viscosidade em água, através de um mecanismo hidrodinâmico. Este mecanismo depende principalmente do peso molecular do polímero, sendo que polímeros com maiores pesos moleculares conferem maior eficiência aos espessantes celulósicos pelo que se obtêm dispersões aquosas mais viscosas.

Existem vários exemplos de espessantes celulósicos, sendo que os mais comuns são:

- CMC – carboximetilcelulose
- CMHEC – carboximetilhidroxietilcelulose
- HEC – hidroxietilcelulose
- EHEC - etilhidroxietilcelulose
- MC – metilcelulose
- MHEC – metilhidroxietilcelulose
- HPC – hidroxipropilcelulose
- HPMC – hidroxipropilmetilcelulose
- MHPC – metilhidroxipropilcelulose

Este tipo de espessante permite uma grande variedade de aplicações, é compatível com corantes e permite o controlo do escorrimento. O seu comportamento reológico é pseudoplástico, o que apesar de tornar a aplicação fácil pode causar alguns defeitos como baixo nivelamento e brilho e problemas de cobertura quando a tinta é aplicada a rolo ou pincel. Além disso, tem tendência à degradação por microrganismos e é pouco resistente à esfrega [10, 20].

6.2.2. Espessantes sintéticos

Os polímeros orgânicos sintéticos são classificados em não-associativos, que espessam por um mecanismo hidrodinâmico, e em associativos que, como o nome indica, espessam por mecanismos de associação.

Espessantes não-associativos

Os espessantes não-associativos são polímeros solúveis de elevado peso molecular com grupos hidrofílicos, mas sem grupos hidrofóbicos (Figura 6.2). O seu mecanismo de espessamento é hidrodinâmico e a sua eficiência depende principalmente do peso molecular, do grau de linearidade e do pH do polímero.

Este tipo de espessantes tem um comportamento pseudoplástico o que contribui para uma boa estabilização contra a sedimentação e baixo escorrimento. O elevado peso molecular dos polímeros pode originar problemas de compatibilidade como a floculação [20].

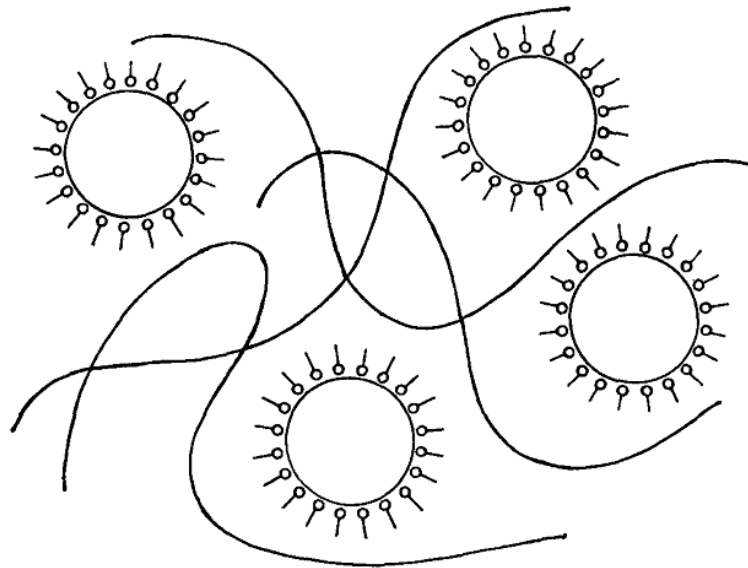


Figura 6.2 - Espessante não-associativo na presença de partículas de emulsão [21] .

O espessante não associativo mais comum é o ASE (*alkali-swealable and alkalisoluble emulsions*), que são copolímeros carboxilados produzidos por polimerização via radicais livres de monómeros etilenicamente insaturados.

ASE

Os espessantes ASE são dispersões do polímero ácido acrílico em água. Apresentam um pH baixo sendo por isso preciso neutralizar os grupos ácidos das cadeias do polímero para permitir que este inche e espesse.

Como se pode observar na Figura 6.3, em meio ácido o polímero apresenta uma estrutura em espiral, e após a adição de uma base forte começa a ocorrer a hidratação das moléculas de polímero: os grupos funcionais ácidos começam a dissociar-se levando à expansão das cadeias de polímero em função das forças de repulsão electrostática geradas. Como resultado, o espessante começa a desenrolar-se o que aumenta as dimensões hidrodinâmicas do mesmo – espessamento hidrodinâmico.

Para permitir a atuação deste tipo de espessantes é necessário aumentar o pH das soluções até um valor entre 8 e 10 através da adição de reguladores de pH [20].

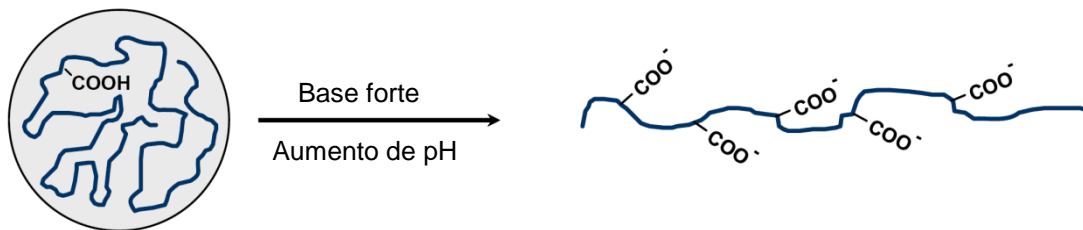


Figura 6.3 - Espessamento hidrodinâmico [adaptado de [26]].

Espessantes associativos

Os espessantes associativos são polímeros solúveis em água e hidrofobicamente modificados. Estes espessantes podem atuar de duas maneiras distintas: espessando a fase aquosa ou por associação com os constituintes da tinta, sendo que o mecanismo utilizado depende o tipo de espessante.

Os grupos hidrofóbicos terminais e laterais associam-se com as partículas de emulsão, através de um mecanismo de adsorção do espessante na superfície das partículas, formando redes tridimensionais que originam um aumento de viscosidade e reduzem a mobilidade das mesmas (Figura 6.4). Como o mecanismo é de adsorção, não se verifica alteração de volume, pelo que se evita o fenómeno de floculação. Assim, confere estabilidade aos pigmentos e partículas de emulsão, o que faz com que estas apresentem um comportamento mais próximo do newtoniano permitindo assim a obtenção de produtos com melhor brilho e nivelamento final. A eficiência do espessamento depende do tipo e número de grupos hidrofóbicos por cadeia de polímero e do peso molecular [22].

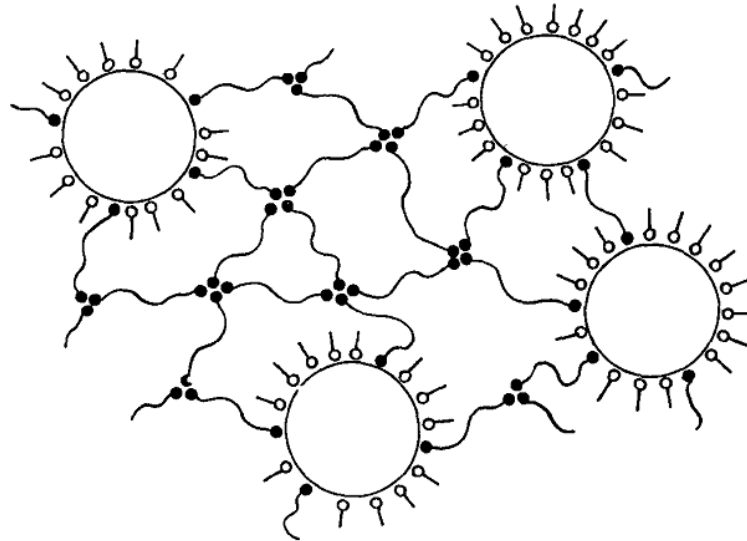


Figura 6.4 - Espessante associativo na presença de partículas de emulsão [21].

Os dois tipos de espessantes associativos mais utilizados são:

- HEUR (*Hydrophobically modified ethoxylated urethanes*) – copolímeros não iônicos de “uretano etoxilado” hidrofobicamente modificados.
- HASE (*Hydrophobically modified alkali-swellaable emulsion*) – emulsões de polímeros acrílicos solúveis em meio alcalino modificadas hidrofobicamente.

HEUR

Os polímeros HEUR são produzidos pela reação de um diisocianato com um diol e um agente hidrofóbico. Como são substâncias não iônicas, não dependem do pH para ativar o mecanismo de espessamento.

A molécula HEUR é constituída por segmentos hidrofílicos e grupos terminais hidrofóbicos. Os segmentos hidrofílicos ligam-se entre si e com os grupos terminais hidrofóbicos através de grupos hidroxilo livres de mono ou poliisocianatos, formando assim as estruturas de uretano que dão o nome aos espessantes (Figura 6.5) [23].

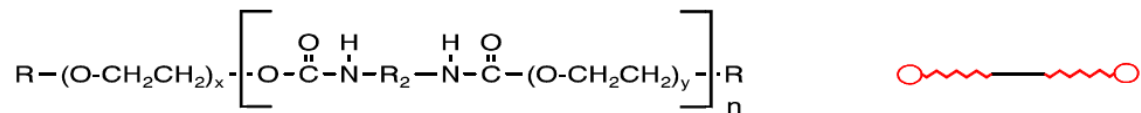


Figura 6.5 - Estrutura de um espessante HEUR [27].

Os grupos hidrofóbicos associam-se às partículas da emulsão por adsorção à superfície, ao mesmo tempo que se associam na fase aquosa de maneira a formarem micelas (Figura 6.6).

Esta ligação resulta num aumento de viscosidade e estabiliza tanto os pigmentos como as partículas de emulsão o que resulta num aumento de brilho.

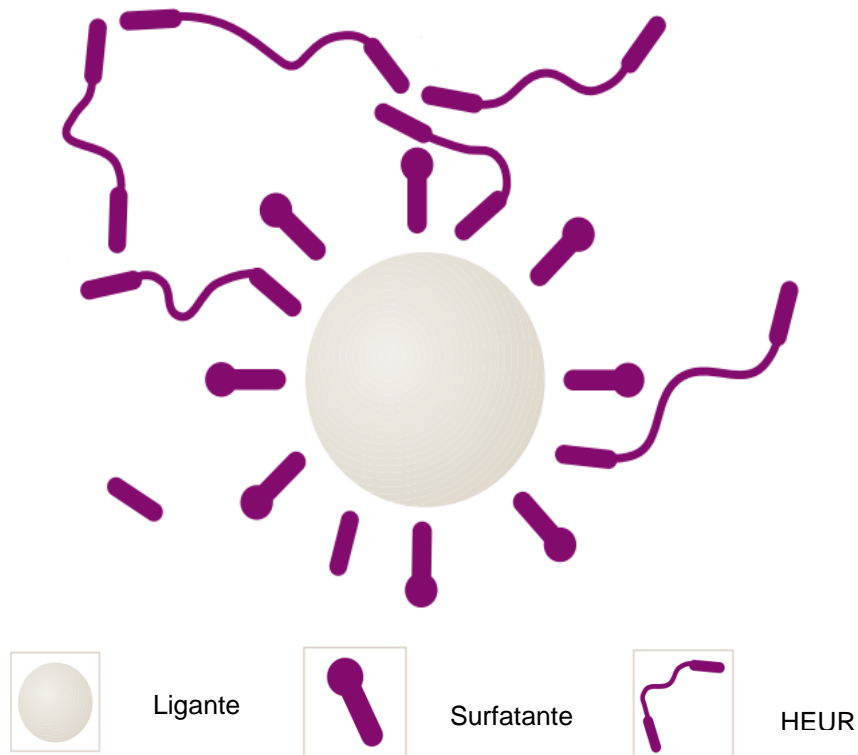


Figura 6.6 - Mecanismo de um espessante HEUR [adaptado de [24]].

O grau de associação dos grupos hidrofóbicos da molécula de espessante com o polímero depende de vários fatores como a composição da dispersão (hidrofóbica ou hidrofílica), o tamanho médio de partícula, a estabilização da emulsão (emulsionantes e colóides protetores), entre outros [25].

HASE

Os espessantes HASE são polímeros sintéticos produzidos por polimerização via radicais livres de monómeros carboxilados. Tipicamente os espessantes HASE têm elevado peso molecular e são constituídos à base de acrilatos (copolímeros de ácidos acrílicos e metacrílicos). São semelhantes aos espessantes ASE, mas com grupos hidrofóbicos ao longo da cadeia do polímero (Figura 6.7) [21].

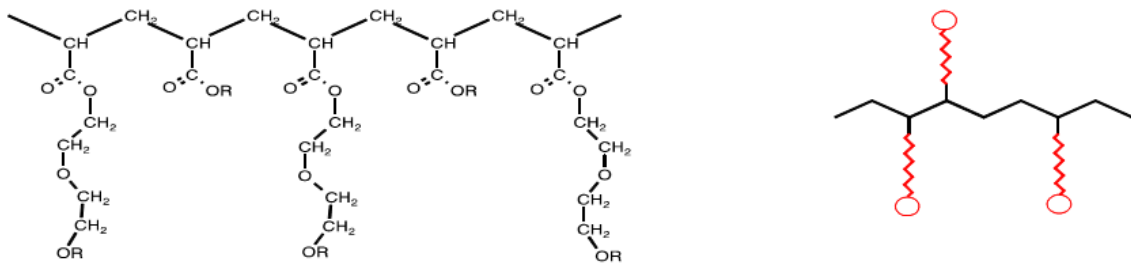


Figura 6.7 - Estrutura de um espessante HASE [27].

Este tipo de espessantes associativos são aniônicos, pelo que são sensíveis às variações de pH. Assim sendo, são insolúveis para valores de pH inferiores a 6 e para começarem a exercer a sua atividade o pH tem de ser superior a 7, de modo a que haja repulsão de aniões carboxilados ao longo da cadeia do polímero. Este é um mecanismo de espessamento hidrodinâmico, mas para além disso, os grupos hidrofóbicos interagem com as partículas de emulsão formando uma rede que previne a ocorrência de floculação. Assim sendo, o espessamento também pode dar-se por um mecanismo associativo, sendo que o mecanismo predominante depende de vários fatores como o peso molecular, e a quantidade e tipo de funcionalidade associativa [20].

A Figura 6.8 demonstra as associações e interações do espessante quando diluído em água e quando adicionado numa emulsão aquosa, onde se associa às partículas hidrofóbicas da mesma.

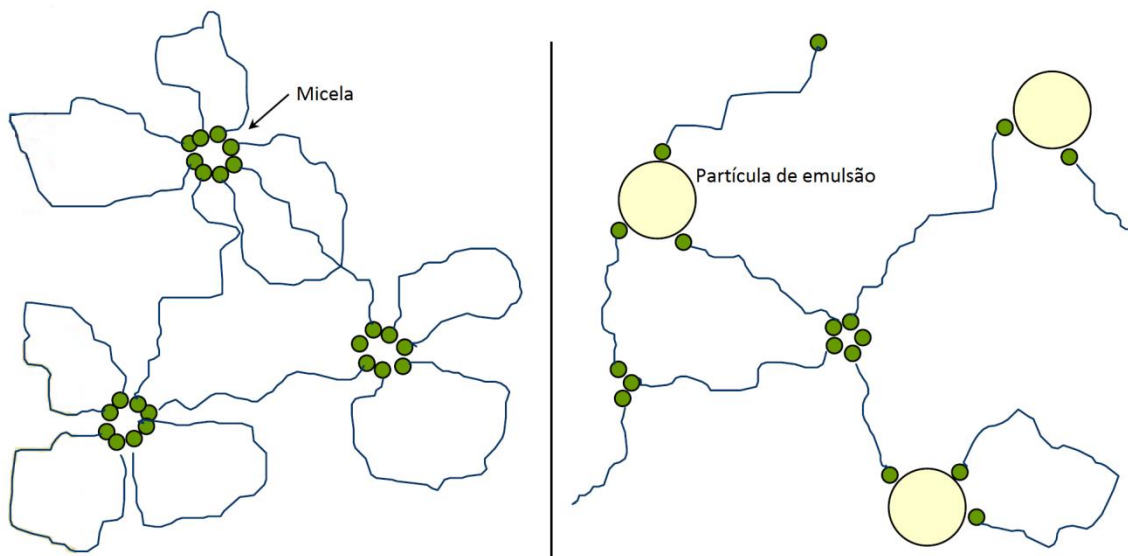


Figura 6.8 - Mecanismo de um espessante HASE em água e numa emulsão aquosa [adaptado de [26]].

Na Tabela 6.1 estão apresentadas algumas propriedades dos espessantes associativos sintéticos.

Tabela 6.1 - Propriedades dos espessantes sintéticos associativos [8].

Propriedade	HEUR	HASE
Custo	Elevado	Depende do grau
Salpicos	Excelente	Muito bom
Espalhamento	Excelente	Razoável a Excelente
Brilho elevado	Muito bom	Razoável a muito bom
Pegajosidade	Razoável	Bom a muito bom
Sensibilidade às outras matérias-primas	Muito sensível	Moderadamente a muito sensível
Sensibilidade às variações de pH	Insensível	Moderadamente a muito sensível
Resistência à água	Muito boa	Razoável a boa
Resistência à esfrega húmida	Muito boa	Razoável a boa
Resistência aos alcalis	Muito boa	Razoável a boa
Degradação microbiológica	Não	Não

Os espessantes HASE têm um forte comportamento pseudoplástico, evitam a sedimentação e o escorrimento das tintas e apresentam boas propriedades na aplicação em *spray*. Têm como limitações o facto de ser sensível ao pH e de ter baixa resistência à água e à esfrega.

Os espessantes HEUR têm um comportamento pouco pseudoplástico e permitem excelentes propriedades de nivelamento e brilho, bem como o controlo de escorrimento. Além disso, minimizam os salpicos na aplicação a rolo.

6.3. Espessantes e reologia

Como já foi referido, os espessantes têm como função controlar a viscosidade e reologia da tinta para garantir boas propriedades ao nível da consistência, aplicabilidade e nivelamento da mesma.

O perfil reológico pode ser dividido em três zonas, que correspondem às diferentes tensões de cisalhamento. A relação entre o tipo de viscosidade, a taxa de cisalhamento e a propriedades a medir está representada na Figura 6.9.

A viscosidade Brookfield corresponde à viscosidade da tinta para baixas taxas de cisalhamento, ou seja, quando está praticamente em repouso. Esta dá indicações sobre o nivelamento e propriedades de armazenamento da tinta.

A viscosidade Stormer permite uma avaliação sobre a consistência da tinta, pois mede a viscosidade para taxa de cisalhamento média.

Por fim, a viscosidade ICI indica a resistência ao fluxo durante a pintura, quando esta é aplicada em trincha, rolo ou pistola, pois é aí que é sujeita a altas taxas de cisalhamento.

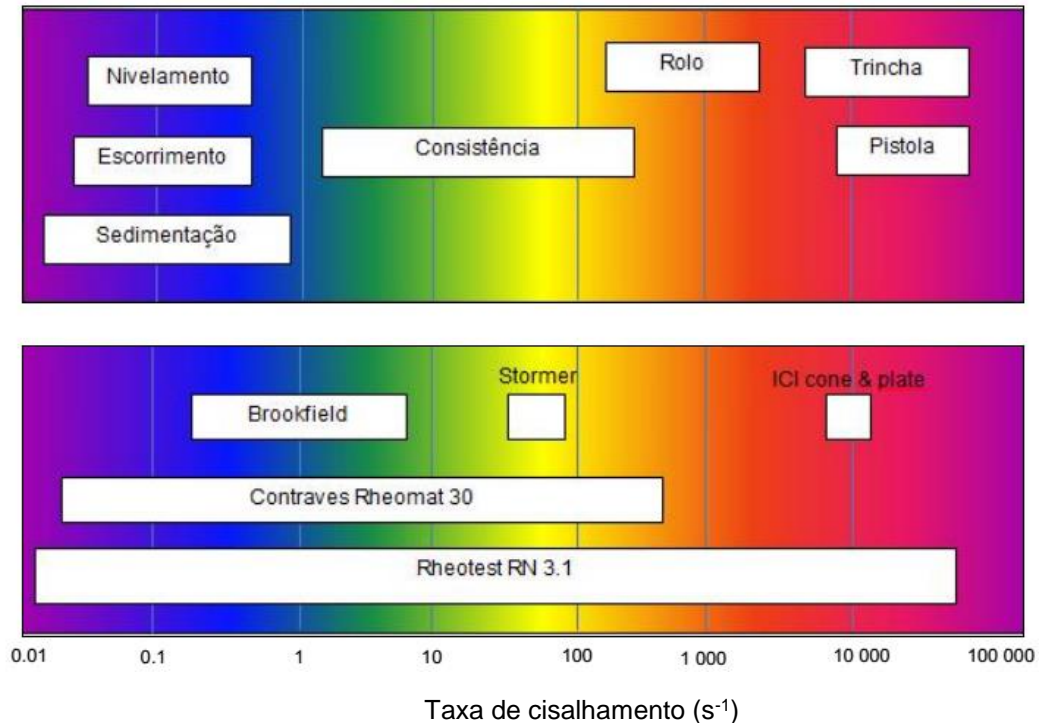


Figura 6.9 - Propriedades da tinta e perfis de viscosidade [adaptado de [8]].

7. Parte Experimental

A parte experimental deste trabalho está dividida em três partes:

1. Avaliação da resistência à tensão de cisalhamento e espessamento de dispersões aquosas;
2. Avaliação do grau de espessamento de diferentes espessantes em três dispersões aquosas vinílicas;
3. Produção e caracterização de uma tinta interior/exterior.

De seguida apresenta-se uma breve descrição dos métodos utilizados em cada parte.

Os métodos utilizados para a primeira parte do trabalho são métodos de um cliente e foram adaptados pela Resiquímica.

No método de resistência à tensão de cisalhamento de dispersões aquosas, mistura-se a dispersão a testar com areia e a amostra é submetida a rotações elevadas (cerca de 5000 rpm), num dispersor, durante um período de 15 minutos. Após arrefecer a mistura num banho termostático a 23°C, mede-se a viscosidade Stormer e decorridas 24 horas faz-se nova medição. A avaliação da resistência à tensão de cisalhamento faz-se de acordo com a variação da viscosidade e com o aparecimento, ou não, de coágulos.

No método de espessamento de dispersões aquosas, adiciona-se à dispersão a 50%, sob agitação, hidróxido de sódio a 10% até o pH estar entre 8,5 e 9,5. De seguida, adiciona-se 3% de espessante e mistura-se a 750 rpm, durante um período de 10 minutos. Depois de deixar estabilizar no banho termostático a 23°C, mede-se a viscosidade Stormer, viscosidade Brookfield e pH e fazem-se novas medições após 24 horas, 48 horas, 7 dias, 21 dias e 28 dias.

Para a segunda parte do trabalho utiliza-se outro método de espessamento. Adiciona-se, sob agitação, 0,1% de espessante a 30% à dispersão e mistura-se a 750 rpm, durante um período de 10 minutos. Após 24 horas mede-se a viscosidade Stormer, viscosidade Brookfield, viscosidade ICI e pH. Repete-se o mesmo procedimento para as diferentes quantidades de espessante: 0,2%; 0,5%; 1%; 2% e 5%, tendo em conta que é um efeito aditivo. No caso de o espessante a testar ser acrílico, é necessário garantir que o pH está acima de 8,5, adicionando-se para isso NaOH a 10% sob agitação.

Para a produção de uma tinta interior/exterior seguiu-se o procedimento já descrito no Capítulo 4.3. A caracterização das tintas pode dividir-se na determinação de propriedades do produto tal qual e de propriedades do produto aplicado.

Para a caracterização dos métodos apresentados seguiram-se os métodos de ensaio elaborados pela Resiquímica – Métodos Resiquímica (MR) - que têm como base normas nacionais e internacionais.

7.1. Propriedades do Produto tal e qual

Os ensaios efetuados para a determinação das viscosidades e do pH foram realizados numa sala climatizada em condições de temperatura e humidade controladas, de 23 ± 2 °C e 50 ± 5 %, respetivamente.

7.1.1. Viscosidade Brookfield

A viscosidade Brookfield é medida por um viscosímetro de Brookfield (Figura 7.1) e tem como objetivo determinar a viscosidade dinâmica de líquidos. O valor indicado no medidor corresponde ao torque provocado pela resistência que o fluido exerce na haste do viscosímetro. O torque depende tanto da velocidade, como da haste utilizada.



Figura 7.1 - Viscosímetro de Brookfield.

7.1.2. Viscosidade Stormer

O viscosímetro de Stormer (Figura 7.2) é utilizado para a medição da viscosidade Stormer, que consiste na determinação da massa que é precisa para provocar um movimento de rotação de 200 rpm nas pás do viscosímetro quando estas estão mergulhadas na dispersão. Os resultados são expressos em unidades Krebs (KU).



Figura 7.2 - Viscosímetro de Stormer.

7.1.3. Viscosidade ICI Cone e Placa

A viscosidade ICI Cone e Placa, determinada num viscosímetro ICI – Cone e Placa (Figura 7.3), tem como objetivo determinar a viscosidade dinâmica da dispersão a um gradiente de velocidade elevado. Através do valor obtido, sabe-se a resistência do produto quando a sua aplicação é feita por rolo, pincel ou *spray*.

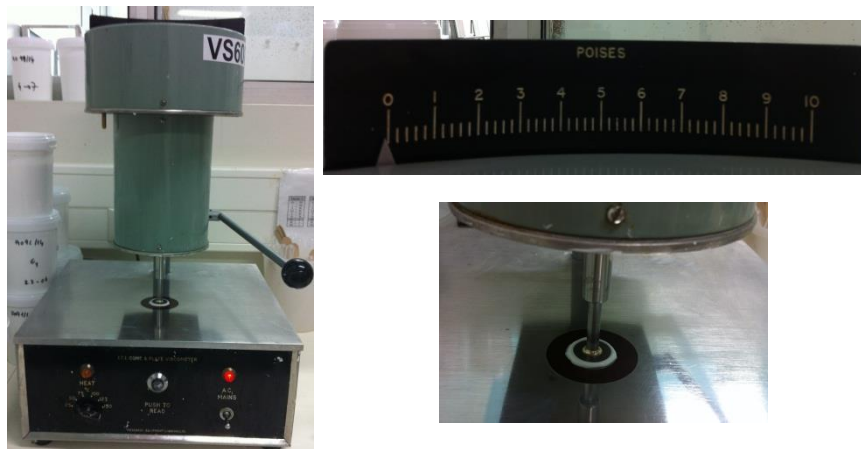


Figura 7.3 - Viscosímetro ICI – Cone e Placa.

7.1.4. pH

A determinação do pH é necessária para garantir que o pH das dispersões é superior a 8 de modo a permitir a atuação dos espessantes acrílicos (HASE e ASE).

Para isso, utiliza-se um aparelho comum de medição de pH (potenciômetro, Figura 7.4) e introduz-se o eletrodo no seio do produto a caracterizar, sendo a leitura feita no próprio aparelho.



Figura 7.4 - Potenciômetro.

7.1.5. Resíduo sólido

A determinação do resíduo sólido, ou seja, do conteúdo em constituintes não voláteis de uma dispersão/tinta consiste na determinação da quantidade que fica na cápsula de metal após a amostra ficar na estufa de 105°C durante uma hora/duas horas.

7.1.6. Densidade

A densidade de uma tinta é determinada com recurso a um picnómetro (Figura 7.5), a uma temperatura de aproximadamente 23°C.

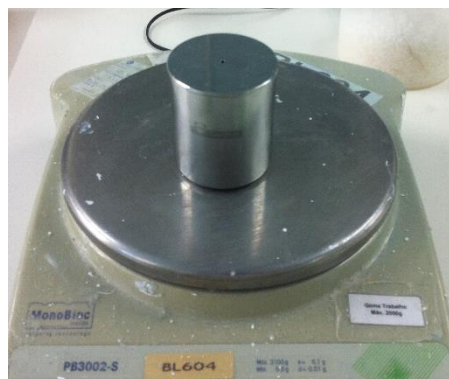


Figura 7.5 – Picnómetro de 100 mL.

7.2. Propriedades do Produto acabado

As tintas são submetidas a diversos testes de modo a analisar as suas propriedades após aplicação. Estes testes variam consoante o tipo de tinta a analisar, sendo que de seguida se apresentam os testes mais comuns para tinta plástica lisa interior/exterior:

7.2.1. Aplicabilidade

O teste de aplicabilidade de uma tinta tem como objetivo avaliar a facilidade do seu espalhamento sobre um substrato. O aspeto da aplicação deve ser avaliado tendo em conta alguns efeitos como: fissuras, micro-espumas, escorrimento e ar.

7.2.2. Lacagem

Os métodos de aplicação de uma tinta levam à formação de um filme húmido com irregularidades, como por exemplo as marcas do rolo ou da trincha. A lacagem de uma tinta tem como finalidade avaliar a capacidade de nivelamento do filme, ou seja, de eliminar espontaneamente irregularidades da superfície, sendo que um valor ótimo corresponde a uma superfície sem irregularidades.

7.2.3. Parâmetros CIELab

A cor de uma tinta pode ser analisada através da medição da luz que é refletida ou transmitida de um objeto. Para isso, utiliza-se um espectrofotómetro (Figura 7.6) e determina-se as coordenadas do espaço CIELab:

- L^* : medida da luminosidade de uma tinta. Varia entre 0 (preto perfeito) e 100 (branco perfeito).
- a^* : quando a^* é positivo corresponde a uma tinta com tonalidade avermelhada enquanto o valor negativo representa uma tonalidade mais esverdeada.
- b^* : quando b^* é positivo corresponde a uma tinta mais amarelada, enquanto um valor negativo representa uma tonalidade mais azulada.



Figura 7.6 - Espectrofotómetro *BYK-Gardner*.

7.2.4.Razão de contraste

O método para a determinação da opacidade mede o poder de cobertura, ou seja, a capacidade que a tinta tem para ocultar a superfície sobre a qual é aplicada. Consiste no quociente entre a luz refletida na zona preta e na zona branca, numa carta de contraste

7.2.5.Mud-Cracking

O teste de Mud-Cracking permite avaliar a presença de fissuras para um revestimento aplicado num bloco metálico, que tem um intervalo de espessura compreendido ente 0 e 2mm, com o auxílio de uma rasoira (Figura 7.7).

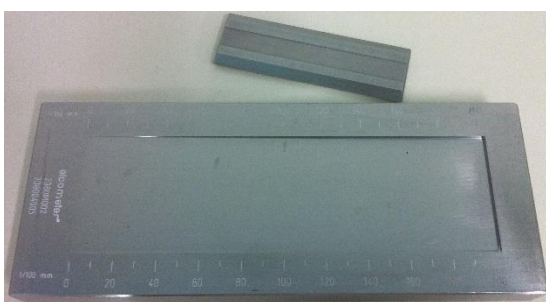


Figura 7.7 - Bloco metálico *Meier Gauge* e rasoira.

7.2.6.Resistência à esfrega húmida

A resistência à esfrega húmida é o número de ciclos de passagem da escova necessários para remover o revestimento.

Quando ao fim de 1000 ciclos o revestimento não fica desgastado considera-se que é resistente à lavagem. Se conseguir atingir os 5000 ciclos sem se desgastar, então considera-se que é resistente à esfrega húmida. No caso de o filme se desgastar antes destes ciclos, avalia-se o desgaste e a perda de espessura do filme.

7.2.7.Estabilidade acelerada à armazenagem

As tintas não são imediatamente utilizadas após serem fabricadas, pelo que devem permanecer estáveis por um tempo razoável.

O teste de estabilidade acelerada à armazenagem permite simular a estabilidade de um revestimento quando sujeito a condições mais agressivas de armazenagem, decorrendo durante um período de 28 dias e numa estufa a 50°C.

Para este trabalho considera-se que uma amostra é estável quando apresenta uma variação de viscosidade Brookfield inferior ou igual a 20% e de viscosidade Stormer inferior ou igual a 10%.

7.2.8. Resistência à alcalinidade

Uma vez que são habitualmente aplicadas sobre cimento fresco, as tintas devem ser resistentes e estáveis à alcalinidade. Uma fraca resistência à alcalinidade pode comprometer gravemente o tempo de vida de um revestimento, provocando o gizamento (ocorre quando a tinta está pouco coesa e há desagregação dos pigmentos e cargas), fissuração e perdas de adesão.

Este método tem como objetivo avaliar a resistência à alcalinidade e tem em conta o peso do filme de revestimento antes e depois da exposição.

7.2.9. Envelhecimento artificial acelerado de revestimentos em câmara de ensaios ultravioleta (QUV)

Este método tem como objetivo avaliar a resistência de revestimentos quando expostos a um determinado número de ciclos de condensação e de raios ultravioleta em QUV, que corresponde a um envelhecimento artificial acelerado (Figura 7.8).

Os resultados são dados pelo valor do amarelecimento (Δb) e diferença de cor (ΔE), bem como, pelos defeitos apresentados pelo revestimento.

É importante notar que este método não substitui o método de envelhecimento natural (no exterior) pois não há correlação comprovada entre os mesmos.

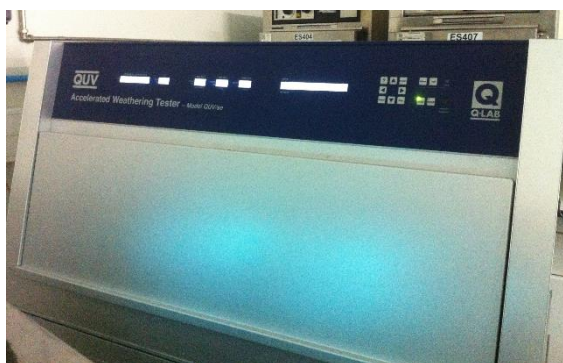


Figura 7.8 - Câmara de envelhecimento artificial acelerado.

8. Apresentação e discussão dos resultados experimentais

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais que se consideram relevantes para este trabalho. A sua apresentação encontra-se dividida em três partes.

Na primeira parte apresentam-se os resultados relativos à resistência à tensão de cisalhamento e espessamento de dispersões aquosas.

Na segunda parte estudou-se a influência dos espessantes em dispersões aquosas vinílicas e a sua estabilidade ao armazenamento.

A última parte deste capítulo consiste na produção e caracterização de uma tinta de base aquosa.

8.1. Estudo da resistência à tensão de cisalhamento e espessamento de dispersões aquosas

A primeira parte do trabalho começou com a polimerização de uma dispersão aquosa vinílica no Laboratório de Investigação e Desenvolvimento (LID). Os seus resultados não foram satisfatórios pois o resíduo ao peneiro estava bastante fora da especificação (resultados no Anexo A), o que indica que havia mais grumos do que seria suposto. Deste modo, e tendo em conta que esta polimerização não voltou a ser efetuada, excluiu-se esta dispersão do estudo de resistência à tensão de cisalhamento.

Foram, então, escolhidas três dispersões fabricadas na Resiquímica e uma dispersão do cliente P. As características próprias de cada dispersão da Resiquímica, como a composição monomérica inicial, o tipo de surfatante e a quantidade mássica de surfatante relativamente ao total de dispersão, e que poderão, ou não, influenciar a resistência à tensão de cisalhamento estão apresentadas na Tabela 8.1. A constituição da amostra do cliente P (amostra D) não é conhecida, pelo que não consta na Tabela 8.1. A avaliação de uma amostra sem ter qualquer informação sobre a mesma é uma situação comum na Resiquímica.

Tabela 8.1 – Características das dispersões a utilizar.

Dispersão	Tipo	Composição monomérica inicial (%) ¹	Tipo de surfatante	Quantidade de surfatante (%)
A	VAM-VeoVa	85 VAM 15 VeoVa	Aniónico Não-iónico Colóide protetor	Ver Anexo Confidencial
B	VAM-VeoVa	80 VAM 20 VeoVa	Aniónico Não-iónico Colóide protetor	
C	Estireno-acrílica	58 Estireno 42 2-etilhexilacrilato	Aniónico Não-iónico	

Como já referido, o método utilizado para este estudo é um método do cliente P cujo objetivo é verificar o comportamento da dispersão com o aumento da tensão de cisalhamento.

A constituição da amostra do cliente P que é utilizada como padrão (amostra P), também não é conhecida pelo que os critérios para decidir se uma dispersão é, ou não, resistente à tensão de cisalhamento é a indicação do cliente. Assim sendo, para a amostra ser considerada resistente não pode ter uma variação de viscosidade superior à apresentada pela amostra padrão nem apresentar coágulos. Posto isto, compara-se a amostra P com as restantes dispersões (Tabela 8.2).

Tabela 8.2 – Resistência à tensão de cisalhamento.

Dispersão		A	B	C	D	P
Viscosidade Stormer (KU)	Inicial	146	140	121	147	104
	Depois do cisalhamento	116	109	130	145	130
	Após 24 horas	122	120	131	140	142
Aspeto depois do cisalhamento	Presença de coágulos	Sim	Sim	Não	Sim	Não
Comportamento	Resistente	Não	Não	Sim	Não	Sim

A dispersão A apresenta coágulos, pelo que não é resistente à tensão de cisalhamento. Analisou-se também a amostra B, pois tem uma constituição semelhante à amostra A e assim confirma-se o comportamento da mesma, tanto em relação ao aparecimento de coágulos, como à variação de viscosidade.

A dispersão C é a única que não apresenta coágulos após ser sujeita elevadas tensões de cisalhamento, sendo por isso resistente.

¹Composição da mistura reacional que é polimerizada. Não traduz a composição monomérica do polímero formado.

Por último, a dispersão D tem uma variação da viscosidade reduzida, mas apresenta coágulos grandes e em elevada quantidade pelo que se conclui que esta não é resistente à tensão de cisalhamento.

De acordo com Hale Berber Yamak [9], os emulsionantes não iónicos têm um mecanismo de estabilização que evita a coagulação das partículas, bem como, torna as dispersões mais resistentes a tensões de cisalhamento elevadas. Sabe-se também que os colóides protetores, que são emulsionantes não-iónicos solúveis em água, conferem boa estabilidade mecânica. Analisando os resultados experimentais obtidos neste trabalho, verifica-se que a dispersão C, que é a que tem maior quantidade de emulsionante não-iónico é a única resistente à tensão de cisalhamento. Este facto pode significar que o colóide protetor tem efeito negativo, inibindo a ação dos surfatantes aniónico e não-iónico. No entanto é importante ter em conta que o polímero usado na dispersão C é estireno/acrílico e difere do das dispersões em que foi usado o colóide protetor o que significa que o resultado obtido também poderá estar relacionado com as relações polímeros-surfatantes.

Relativamente às dispersões A e B, como formam coágulos, a solução deixa de ser homogénea e a viscosidade diminui. No caso da dispersão D, a viscosidade pouco diminui, mas a interação de polímero com surfatante é menos intensa do que para as dispersões A e B.

Uma análise direta dos resultados obtidos quanto à resistência à tensão de cisalhamento indicados na Tabela 8.2 permite colocar a hipótese de a dispersão D ser uma dispersão estireno-acrílica com surfatantes aniónicos, não-iónicos e colóide protetores. Por outro lado, a dispersão padrão deverá ter o copolímero VAM-VeoVa e um sistema de estabilização com surfatantes aniónico e não-iónico, estando este em maior quantidade.

Espessamento e estabilidade à armazenagem

Após realizar o teste de resistência à tensão de cisalhamento, efetuou-se também um espessamento com um espessante do tipo ASE e pseudoplástico. O objetivo deste estudo, que é na mesma um método do cliente P, foi verificar a estabilidade à armazenagem das emulsões com 3% de espessante (Tabela 8.3).

Tabela 8.3 – Espessamento e estabilidade à armazenagem.

Viscosidade		Dispersão A	Dispersão C	Dispersão D
Inicial	Stormer (KU)	50,6	47,4	49,6
	Brookfield (mPa.s)	760	580	640
Após adição de 3% total de espessante	Stormer (KU)	63,4	>150	55,5
	Brookfield (mPa.s)	2175	95000	1020
Após 24 horas	Stormer (KU)	76,6	>150	68,2
	Brookfield (mPa.s)	3550	96000	2275
Após 28 dias	Stormer (KU)	97,7	>150	71
	Brookfield (mPa.s)	7700	114000	2500

Ao analisar a Tabela 8.3, é possível verificar que o espessante tem maior poder de espessamento com a dispersão C. Aliás, esta quantidade de espessante é muito elevada para esta dispersão pois as duas viscosidades apresentam um grande incremento em relação à viscosidade inicial (>216% e 16279%), sendo que a viscosidade Stormer toma um valor maior que 150 KU, não sendo possível a sua leitura com o viscosímetro. Assim sendo, não é possível seguir a evolução desta viscosidade, mas verifica-se que, após 24 horas, a viscosidade Brookfield aumenta cerca de 1% e passados 28 dias, 11 %. Tendo em conta que o cliente não estabeleceu nenhum critério de estabilidade, seguiu-se o critério da Resiquímica (Δ Viscosidade Brookfield \leq 20 % e Δ Viscosidade Stormer \leq 10 %). Assim, esta emulsão pode ser considerada estável, o que vem de encontro ao esperado pois já era estável quando sujeita a forças de cisalhamento elevadas.

Pelo contrário, a adição de 3% de espessante à dispersão A não altera muito a sua viscosidade Stormer e Brookfield (25% e 186%). Após 24 horas, regista-se um aumento de 21% e 63% em relação ao valor obtido com o espessante, sendo que o aumento mais significativo se verifica após 28 dias do espessamento (54% e 254%, respetivamente) tomando os valores de 97,7 KU e 7700 mPa.s.

Por último, a dispersão D é a que tem menor poder de espessamento com este espessante, alcançando 55 KU e 1020 mPa.s (12% e 59%). É também a menos estável em 24 horas, e decorridos 28 dias atinge 2650 mPa.s e 71 KU, o que representa um aumento de 28% e 145% em relação ao valor obtido com o espessante, sendo assim mais estável em 28 dias do que a dispersão A.

Assim, conclui-se que as dispersões que não são resistentes ao cisalhamento são também as menos estáveis para 3% deste espessante.

8.2. Estudo do espessamento de dispersões aquosas vinílicas

Na segunda parte deste trabalho estudou-se a influência dos espessantes em dispersões aquosas vinílicas. Para isso, foram escolhidas três dispersões VAM-VeoVa e nove espessantes de diferentes tipos e perfis reológicos, e com eficiência a taxas de cisalhamento² distintas (Tabela 8.4).

Tabela 8.4 – Lista dos espessantes a testar.

Espessante	Tipo	Perfil reológico	Eficiência a taxa de cisalhamento
Espessante 1	HASE	Newtoniano	Alta
Espessante 2	HEUR	Newtoniano	Alta
Espessante 3	HEUR	Newtoniano	Alta
Espessante 4	HEUR	Newtoniano	Média/alta
Espessante 5	ASE	Pseudoplástico	Média
Espessante 6	ASE	Pseudoplástico	Baixa
Espessante 7	HASE	Pseudoplástico	Baixa/média
Espessante 8	HASE	Pseudoplástico	Média
Espessante 9	HEUR	Pseudoplástico	Baixa/alta

As características das dispersões, como a composição monomérica e a quantidade e tipo de surfatante, serão tidas em conta para avaliar o comportamento dos espessantes nas dispersões (Tabela 8.5).

Tabela 8.5 – Características das dispersões a testar.

Dispersão	Composição monomérica inicial (%) ³	TMFF (°C)	Tipo de surfatante	Quantidade de surfatante (%)
A	85 VAM 15 VeoVa	15	Aniônico Não-iônico Colóide protetor	Ver Anexo Confidencial
B	80 VAM 20 VeoVa	16	Aniônico Não-iônico Colóide protetor	
E	75 VAM 25 VeoVa	16	Aniônico Não-iônico	

² Dependendo do autor, na bibliografia, encontra-se mencionado taxa de cisalhamento ou tensão de cisalhamento.

³ Composição da mistura reacional que é polimerizada. Não traduz a composição monomérica do polímero formado.

As dispersões A e B são muito semelhantes, diferindo na quantidade inicial de monómeros e de surfatantes. A dispersão E, além de ser diferente em termos quantitativos, tem também um sistema de surfatantes distinto.

A viscosidade inicial das dispersões também pode influenciar o espessamento. Mais uma vez, as dispersões A e B pouco diferem, enquanto a dispersão E apresenta uma viscosidade muito menor (Tabela 8.6). Isto acontece pois a dispersão E não tem na sua constituição colóides protetores, que aumentam a viscosidade das dispersões.

Tabela 8.6 – Viscosidade inicial das dispersões.

Dispersão	Brookfield (mPa.s)	Stormer (KU)	ICI (P)
A	2775	69,40	0,9
B	2250	67,21	0,8
E	80	49,60	0,4

Nota: a dispersão B utilizada com o espessante 3 é de um lote diferente das outras e tem as seguintes viscosidades iniciais: 3150 mPA.s, 70,7KU e 1P.

Os espessantes foram adicionados em diferentes percentagens entre 0,1 e 5%, de modo a existir equilíbrio entre a concentração de espessante utilizada e a viscosidade alcançada.

As dispersões aquosas vinílicas apresentam um valor de pH entre 4 e 5. Como os espessantes acrílicos dependem fortemente do pH, este tem de ser corrigido para valores próximos de 8,5, através da adição de reguladores de pH, como o hidróxido de sódio. Ao adicioná-lo, numa concentração nunca superior a 1,5%, a dispersão é diluída, o que altera o seu teor em sólidos. Assim, é preciso ter em conta estes dois fatores, o que faz com que se corrija o pH somente antes da adição de espessante. Deste modo o pH da dispersão final é aproximadamente 6.

Para analisar os resultados os espessantes serão divididos segundo o seu comportamento reológico em newtoniano e pseudoplástico.

Comportamento dos espessantes newtonianos

Começando por analisar a viscosidade Brookfield, que dá indicação sobre a sedimentação da tinta, é possível verificar que os quatro espessantes comportam-se de maneira idêntica nas três dispersões.

Outro aspeto que merece destaque é evolução das viscosidades. Nas Figuras 8.1 a 8.3 é possível notar que os espessantes 2,3 e 4 interferem com a viscosidade de uma maneira diferente do espessante 1. Observando a Tabela 8.4, verifica-se que a diferença entre estes dois grupos de espessantes é o tipo: os espessantes 2,3 e 4 são HEUR e o espessante 1 é HASE.

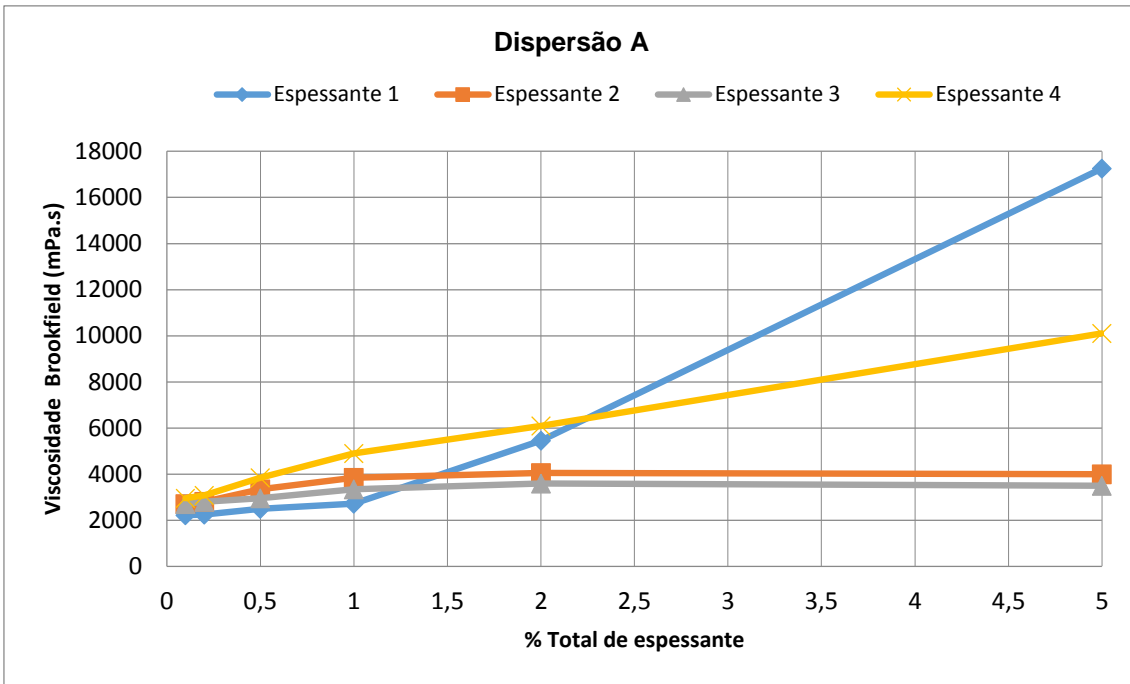


Figura 8.1 - Comportamento da viscosidade Brookfield da dispersão A com os espessantes newtonianos.

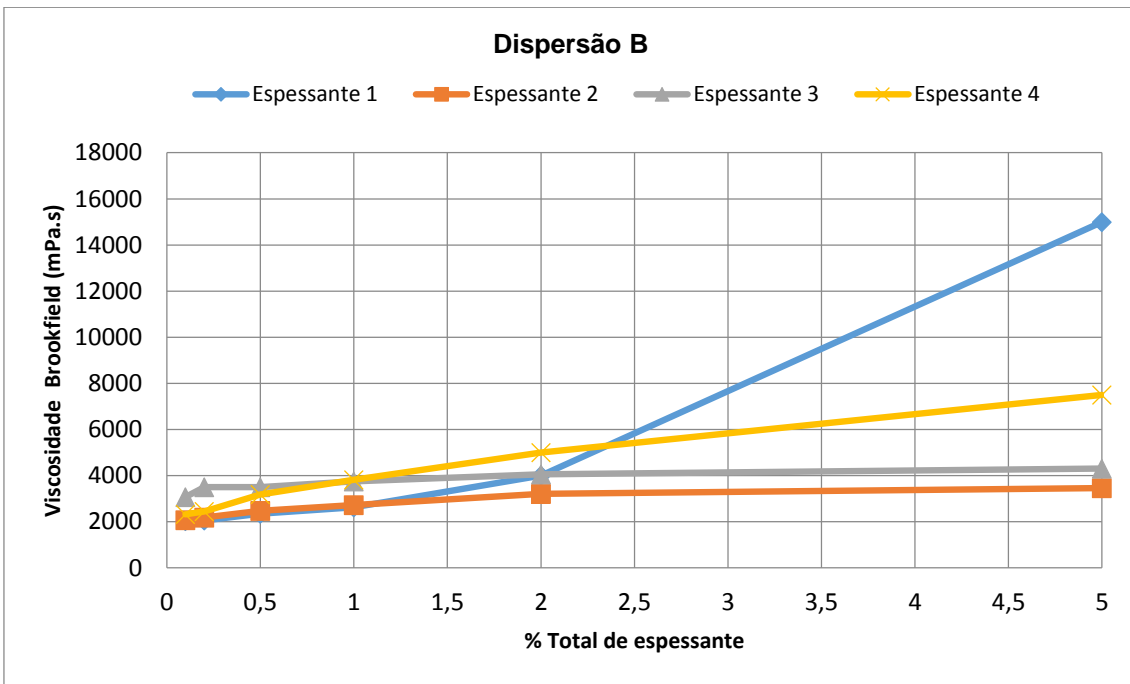


Figura 8.2 - Comportamento da viscosidade Brookfield da dispersão B com os espessantes newtonianos.

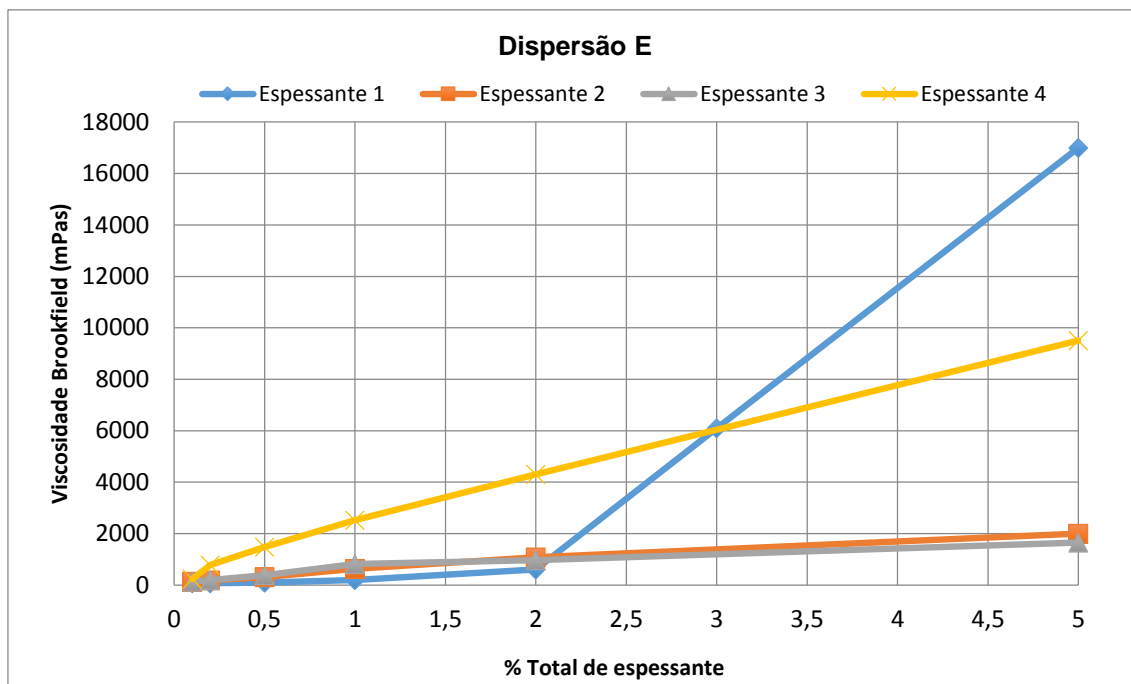


Figura 8.3 - Comportamento da viscosidade Brookfield da dispersão E com os espessantes newtonianos.

Analisando agora o comportamento de cada espessante, em cada uma das dispersões, verifica-se que os espessantes 2 e 3 têm um comportamento semelhante entre si. Como se pode observar na Tabela 8.7, com 2% de espessante, o aumento da viscosidade, em relação à viscosidade inicial de cada dispersão, é semelhante para os dois espessantes.

Tabela 8.7 – Aumento, em %, da viscosidade Brookfield das três dispersões, em relação à viscosidade inicial, para 2% dos espessantes 2 e 3.

Dispersão	A	B	E
Espessante 2	46%	42%	1250%
Espessante 3	30%	29%	1113%

O facto de estes espessantes terem características semelhantes (têm um perfil reológico newtoniano, são do tipo HEUR e são eficientes para altas taxas cisalhamento) pode ser uma explicação para este comportamento.

Em relação ao espessante 1, analisando as três dispersões, verifica-se que à medida que a sua concentração aumenta, promove certamente uma forte interação com o polímero conduzindo a um aumento acentuado da viscosidade. Para a dispersão E, a viscosidade

aumenta 28 vezes, de 2% para 5% de espessante, atingindo a viscosidade da dispersão A. Este aumento foi confirmado utilizando uma concentração de 3% de espessante.

Por último, o espessante 4 é o que apresenta melhor poder de associatividade para pequenas concentrações de espessante. O facto de ser o único dos quatro espessantes eficiente para médias/altas taxas de cisalhamento pode ser a razão para ser o mais eficiente para este tipo de viscosidade.

Ao contrário do que acontece para a viscosidade Brookfield, na viscosidade Stormer o comportamento do espessante 1 não é semelhante nas três dispersões (Figuras 8.4 a 8.6). Na dispersão A, a viscosidade regista um aumento de cerca de 43%, quando a quantidade de espessante aumenta de 1 para 2%. Já na dispersão E, verifica-se um forte incremento de 2% para 3%, aproximadamente 69%, enquanto a dispersão B não tem nenhum aumento acentuado apesar de atingir a mesma viscosidade final das outras dispersões.

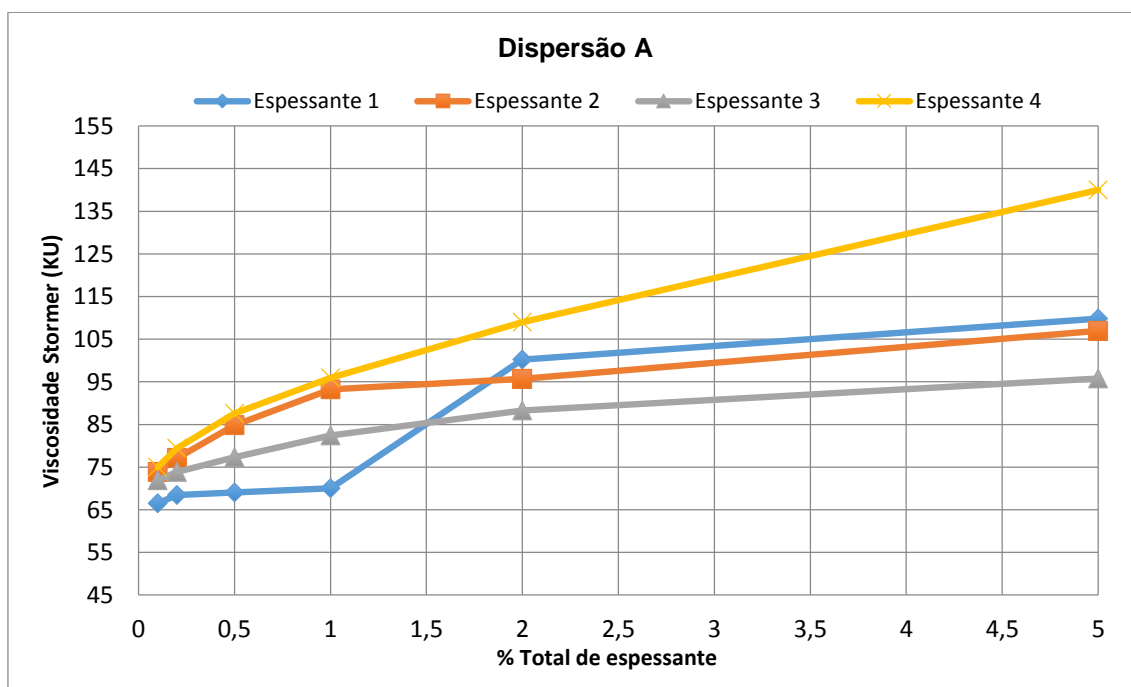


Figura 8.4 - Comportamento da viscosidade Stormer da dispersão A com os espessantes newtonianos.

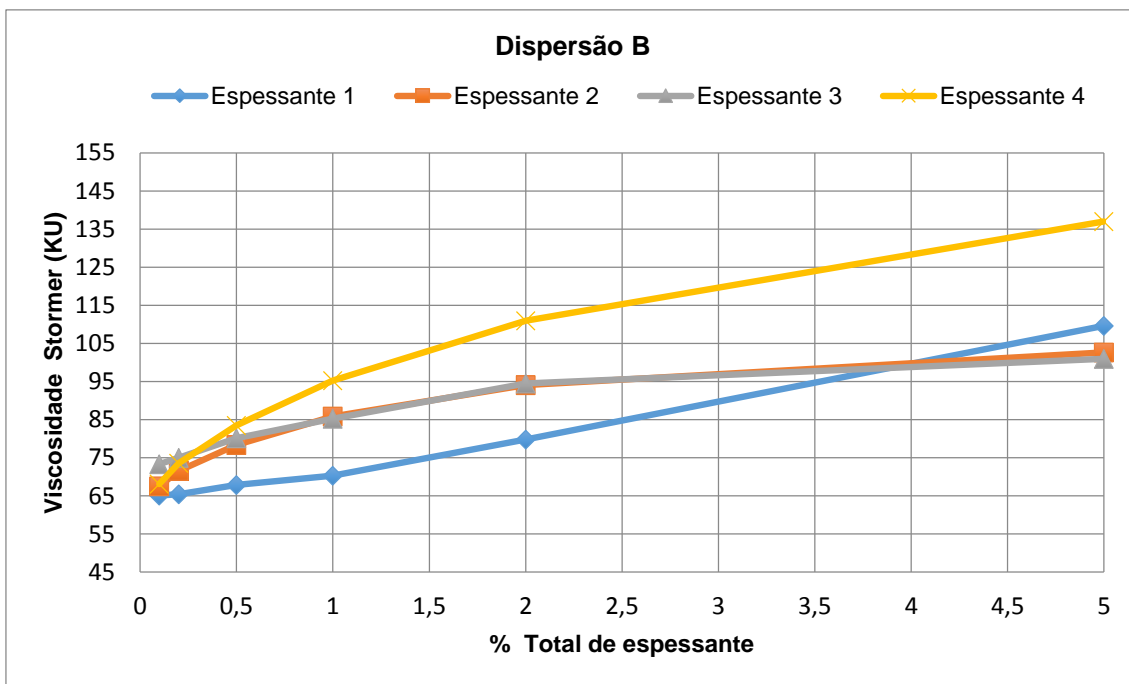


Figura 8.5 - Comportamento da viscosidade Stormer da dispersão B com os espessantes newtonianos.

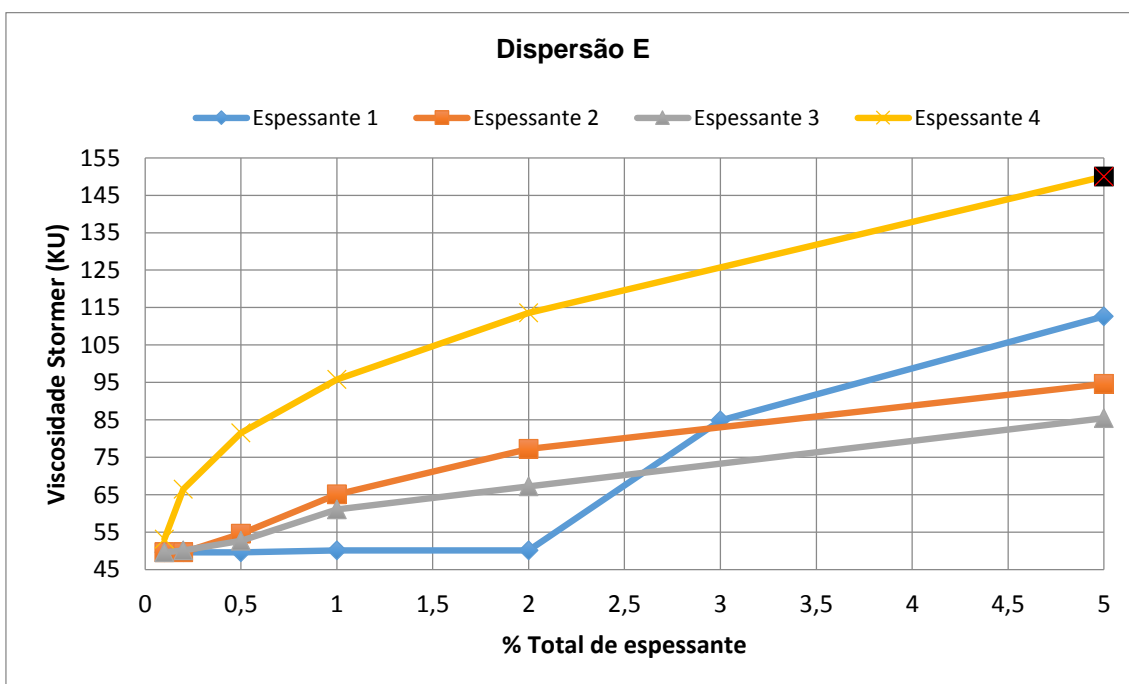


Figura 8.6 - Comportamento da viscosidade Stormer da dispersão E com os espessantes newtonianos. O ponto ■ está acima do limite de medida do aparelho.

Apesar de a viscosidade das dispersões aumentar para concentrações elevadas do espessante 1, é sempre com o espessante 4 que atingem viscosidades mais elevadas. Na dispersão E, o espessante 4 provoca um incremento muito elevado na viscosidade de 2% para 5 %, tomando um valor que não é possível ser lido pelo viscosímetro (>150 KU).

Em relação aos espessantes 2 e 3, apresentam na mesma um comportamento semelhante sendo que, ao contrário do que acontecia em relação à sedimentação, em termos de consistência aproximam-se mais para a dispersão E.

Tabela 8.8 - Aumento, em %, da viscosidade Stormer das três dispersões, em relação à viscosidade inicial, para 2% dos espessantes 2 e 3.

Dispersão	A	B	E
Espessante 2	38%	40%	56%
Espessante 3	27%	34%	36%

No que diz respeito à viscosidade ICI, e ao contrário das outras viscosidades, o espessante 1 é o que menos aumenta a viscosidade da dispersão, independentemente da percentagem de espessante. Na realidade, este espessante é muito menos eficiente que os restantes, registando as dispersões um aumento de viscosidade para 5% de espessante, que com os outros espessantes atingem com uma concentração igual ou inferior a 1% (Figuras 8.7 a 8.9).

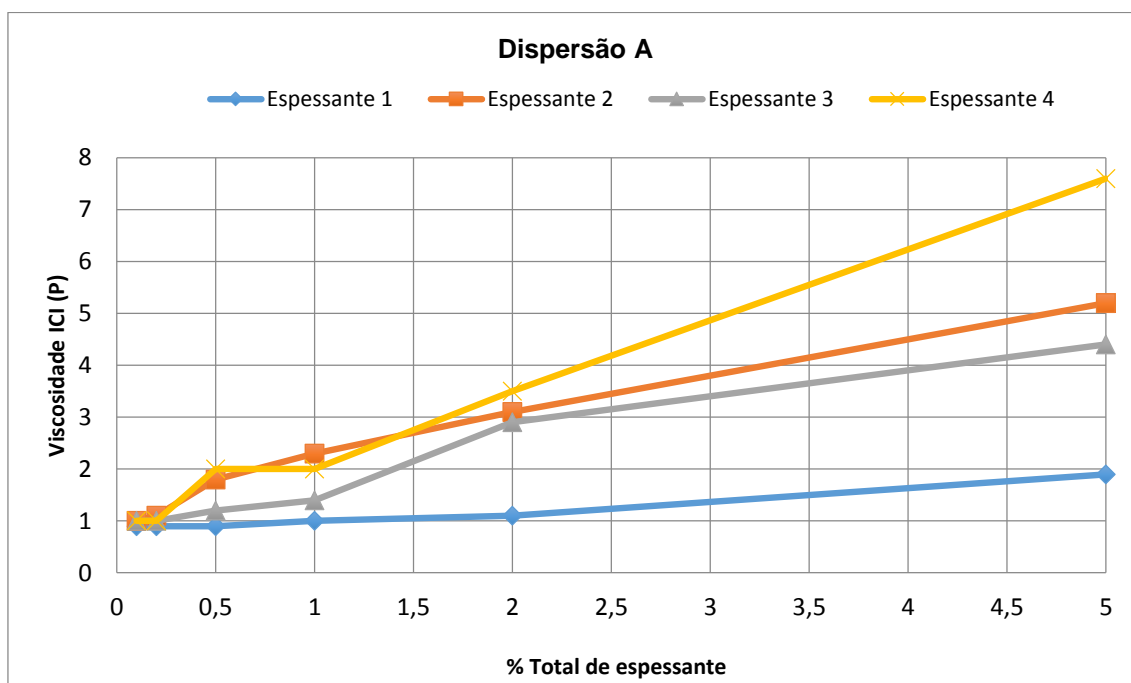


Figura 8.7 - Comportamento da viscosidade ICI da dispersão A com os espessantes newtonianos.

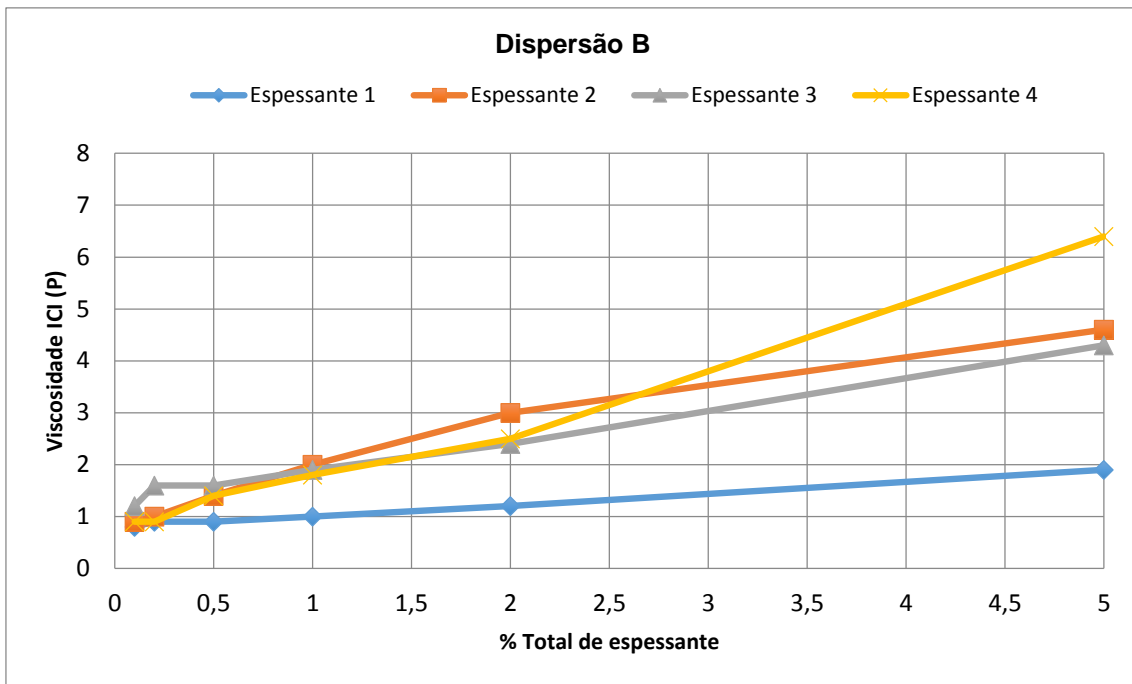


Figura 8.8 - Comportamento da viscosidade ICI da dispersão B com os espessantes newtonianos.

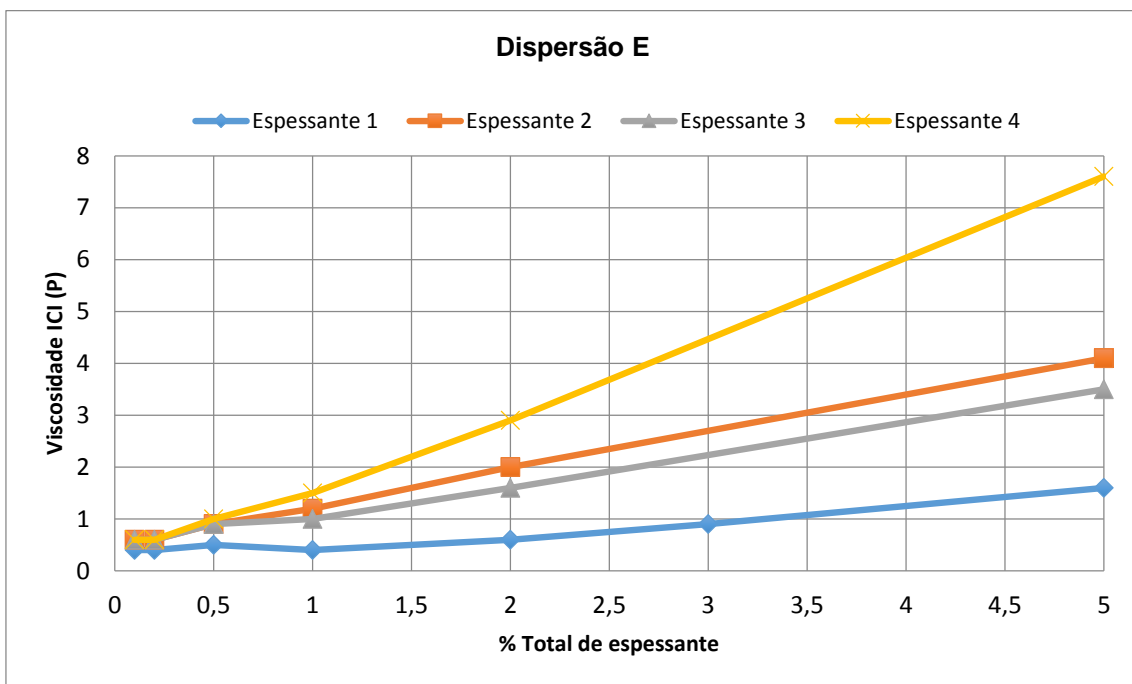


Figura 8.9 - Comportamento da viscosidade ICI da dispersão E com os espessantes newtonianos.

O espessante 3 provoca um grande aumento na viscosidade de 1% para 2 % na dispersão A, o que não se verifica nas outras dispersões, nas quais este espessante apresenta um comportamento normal de 1% a 5 %.

Tendo em conta que os quatro espessantes newtonianos são mais eficientes para altas taxas de cisalhamento, era esperado que a viscosidade ICI fosse a que mais aumentava em

relação à viscosidade inicial de cada dispersão. Analisando a Tabela 8.9 verifica-se que isto acontece para os espessantes 2, 3 e 4 nas dispersões A e B. Para o espessante 1, a viscosidade Brookfield é sempre a que mais aumenta, o que poderá estar relacionado com este ser o único espessante do tipo HASE. Em relação à dispersão E, o facto de esta ter uma viscosidade inicial muito mais baixa (por não ter na sua constituição colóides protetores) promove uma interação mais forte entre o polímero e o espessante o que leva a um aumento muito acentuado nesta viscosidade.

Tabela 8.9 – Aumento, em percentagem, em relação às viscosidades iniciais das dispersões para 5% de espessante.

Dispersão		Δ Brookfield (%)			Δ Stormer (%)			Δ ICI (%)		
		A	B	E	A	B	E	A	B	E
Espessante	1	522	567	21150	58	63	127	111	138	300
	2	44	53	2400	54	53	91	478	475	925
	3	26	37	1975	38	43	72	389	330	775
	4	264	233	11775	102	104	>220	744	700	1800

Mais ainda, considerando as três viscosidades, conclui-se que o melhor espessante newtoniano será o espessante 4, pois é o que apresenta um maior poder de associatividade com as dispersões e além disso, para concentrações até 1% de espessante, as viscosidades não sofrem grandes incrementos, pelo que a quantidade a introduzir na dispersão não é difícil de controlar.

Comportamento dos espessantes pseudoplásticos

Analisando agora o comportamento dos espessantes pseudoplásticos, verifica-se que este, nas dispersões aquosas vinílicas, não é semelhante (Figuras 8.10 a 8.12). Além disso, e tal como acontece nos espessantes newtonianos, os espessantes poliuretanos têm um comportamento diferente dos espessantes acrílicos.

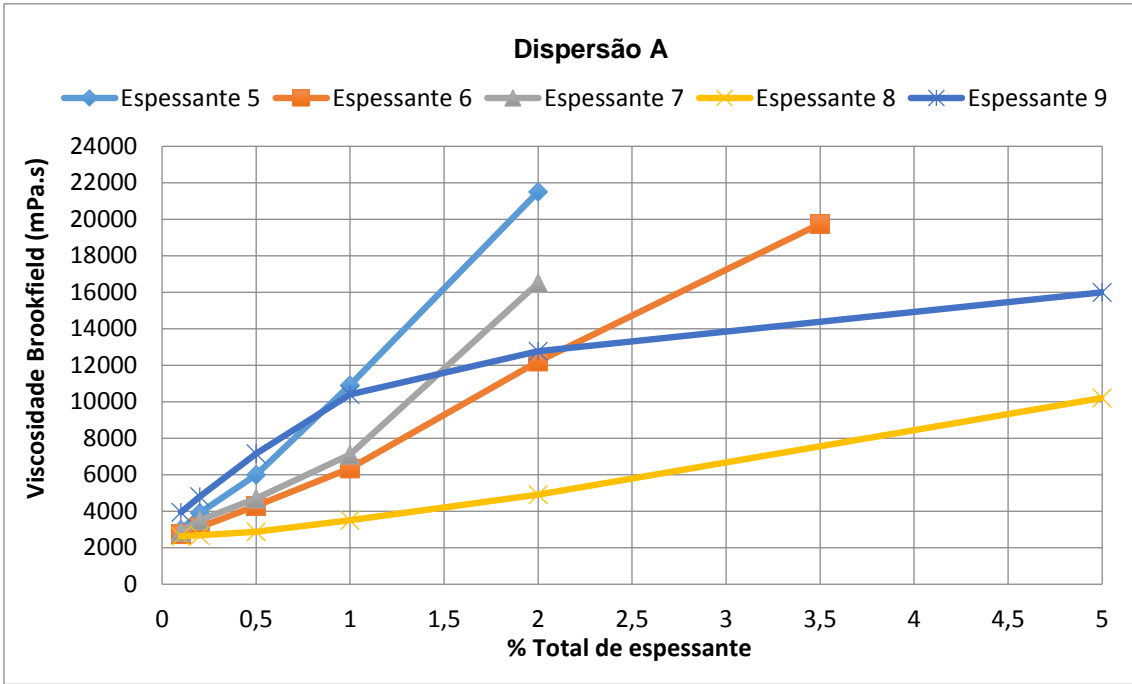


Figura 8.10 - Comportamento da viscosidade Brookfield da dispersão A com os espessantes pseudoplásticos.

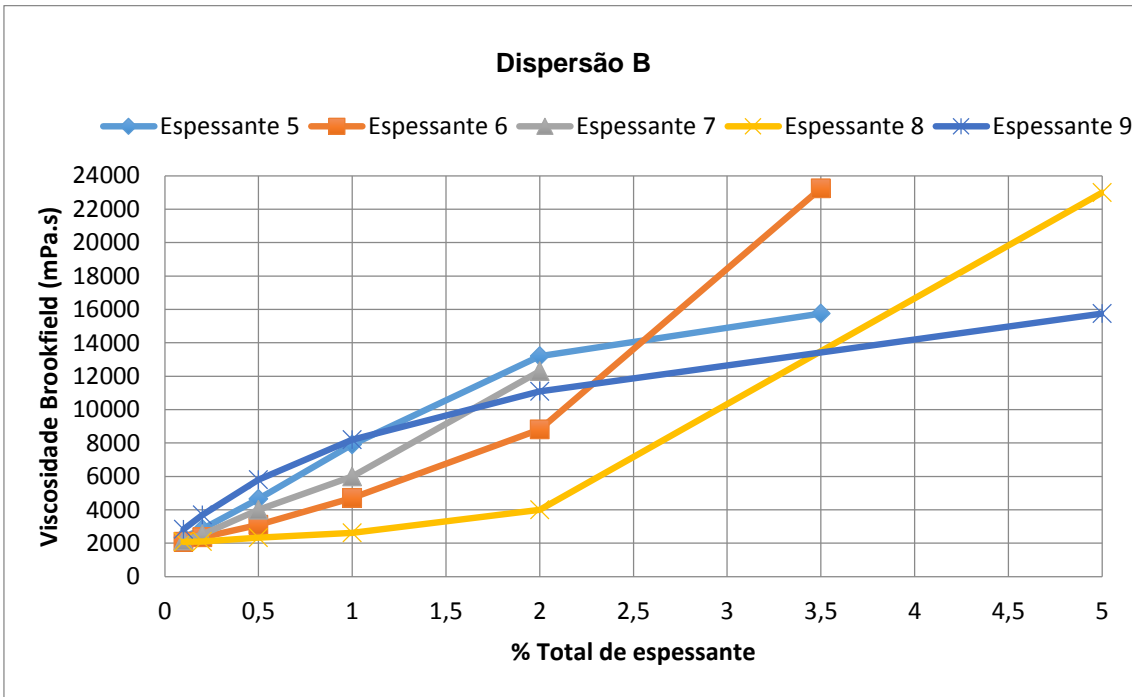


Figura 8.11 - Comportamento da viscosidade Brookfield da dispersão B com os espessantes pseudoplásticos.

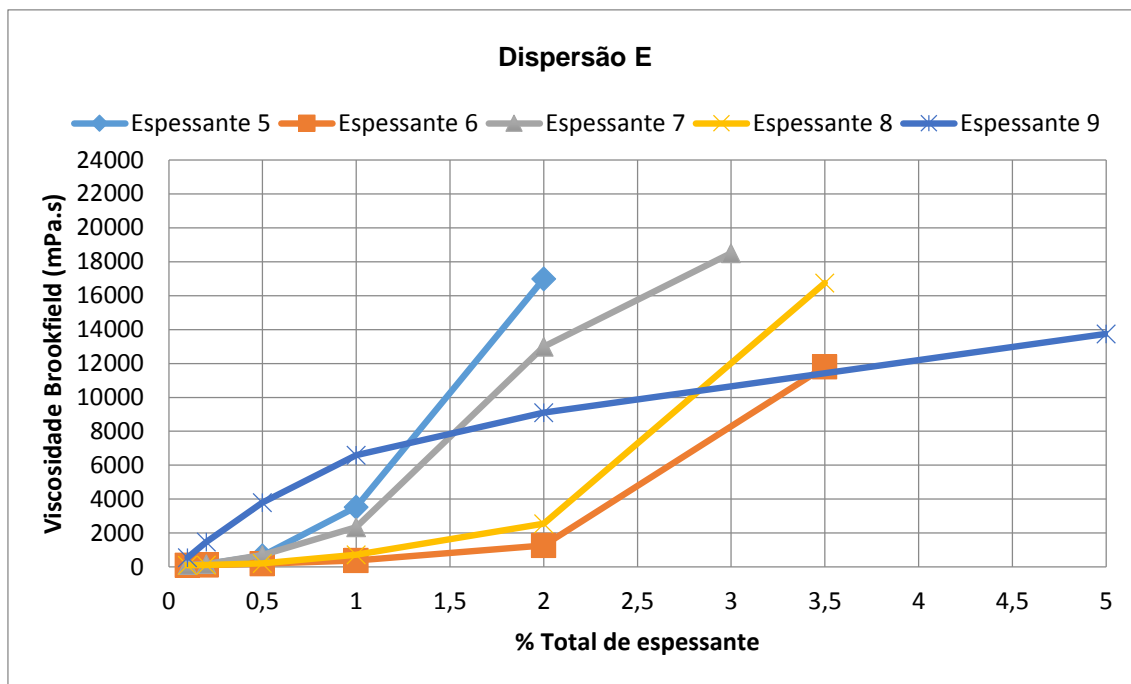


Figura 8.12- Comportamento da viscosidade Brookfield da dispersão E com os espessantes pseudoplásticos.

O espessante 9 - o único HEUR- apresenta o mesmo comportamento característico dos espessantes 2,3 e 4. A análise das Figuras 8.10 a 8.12, permite verificar que é o espessante que provoca um maior aumento na viscosidade das três dispersões para concentrações iguais ou inferiores a 1%. Entre 1% e 5%, a diferença de viscosidade já não é tão significativa, tornando-se no que menos a aumenta em relação às condições iniciais.

O espessante 5 apresenta o mesmo comportamento para as dispersões A e E aumentando bastante a viscosidade da dispersão quando a sua concentração passa de 1% para 2% (382% e 260%, respetivamente). Pelo contrário, a dispersão B, regista um aumento de apenas 67%, atingindo 13000mPa.s. Para estudar melhor o seu comportamento, utilizou-se uma concentração de 5% de espessante mas a viscosidade atingida foi deveras elevada (61000mPa.s) pelo que não consta na Figura 8.11. De modo a obter uma viscosidade mais próxima dos outros espessantes, escolheu-se a percentagem de 3,5% e observou-se que o aumento de 2% para 3,5% é pouco significativo (19%), ficando na mesma abaixo dos 2% da dispersão A e E.

As dispersões A, B e E com 5% do espessante 6 tornam-se gelificadas. Por este motivo escolheu-se uma percentagem de espessante de 3,5%. Ao analisar as Figuras 8.10 a 8.12 verifica-se que nas dispersões B e E este aditivo tem o mesmo comportamento, registando-se um incremento acentuado na viscosidade de 2% para 3,5% (164%). O mesmo não acontece na dispersão A, que não apresenta um aumento significativo (62%).

Observa-se que o espessante 7 promove um aumento acentuado da viscosidade de 1% para 2% na dispersão A (132%) e na dispersão E (453%) embora, nesta última, a viscosidade atingida seja apenas 13000 mPa.s. No entanto, com 3,5% de espessante, a dispersão E tornou-

se gelificada pelo que se escolheu 3% de modo a estudar o seu comportamento. Pelo contrário, a dispersão B apresenta uma viscosidade baixa (12300 mPa.s) para 2% do espessante 7 mas, tanto com 3,5% como com 3%, a viscosidade desta dispersão aumenta acentuadamente chegando a 76000 mPa.s e 61000mPa.s, respetivamente.

O espessante 8 alcança, para a dispersão E, um valor muito elevado para 5% (77000mPa.s) pelo que apenas se apresenta a viscosidade com 3,5% de espessante. A análise das Figuras 8.10 a 8.12 permite verificar que este aditivo apresenta o mesmo comportamento para as dispersões B e E, registando um aumento acentuado a partir de 2%. E também importante referir que, ao contrário dos outros espessantes que atingem viscosidades próximas para a dispersão A e B, para 5%, a viscosidade da dispersão B é aproximadamente duas vezes superior à da A.

Relativamente à viscosidade Stormer, apenas o espessante 9 apresenta um comportamento semelhante nas três dispersões (Figuras 8.13 a 8.15). Além disso, com uma concentração de apenas 0,1%, atinge uma viscosidade, em média, 1,4 vezes superior em relação aos restantes espessantes para a dispersão A, 5,2 vezes para a dispersão B e 1,3 vezes superior para a dispersão C.

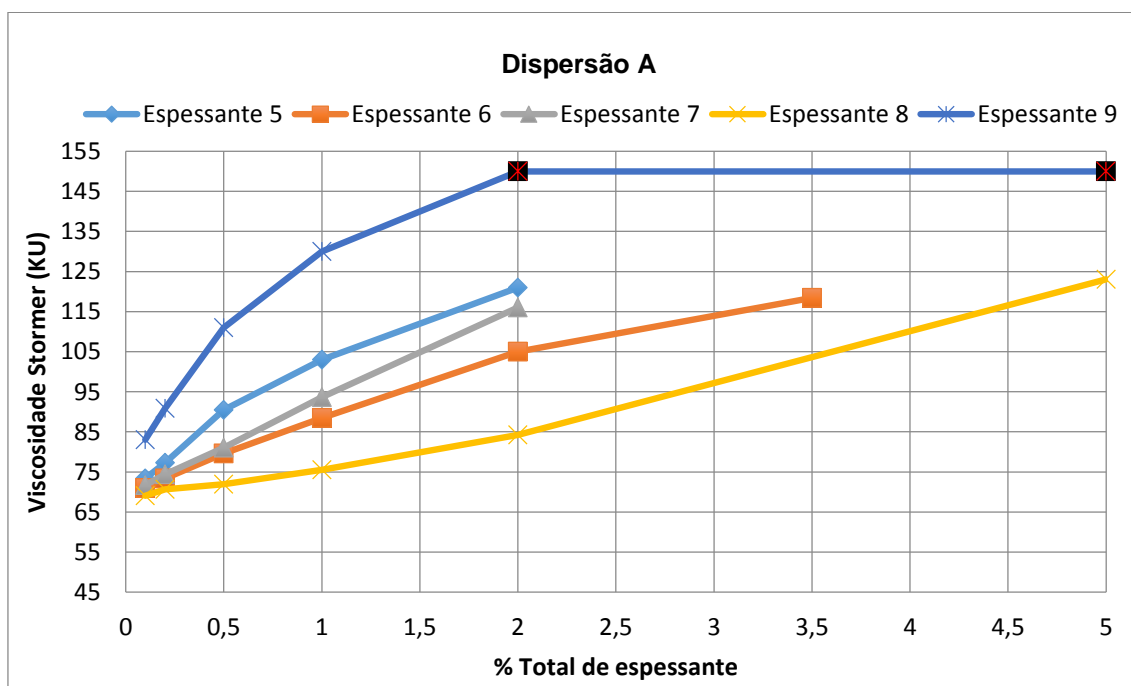


Figura 8.13 - Comportamento da viscosidade Stormer da dispersão A com os espessantes newtonianos. Os pontos estão acima do limite de medida do aparelho.

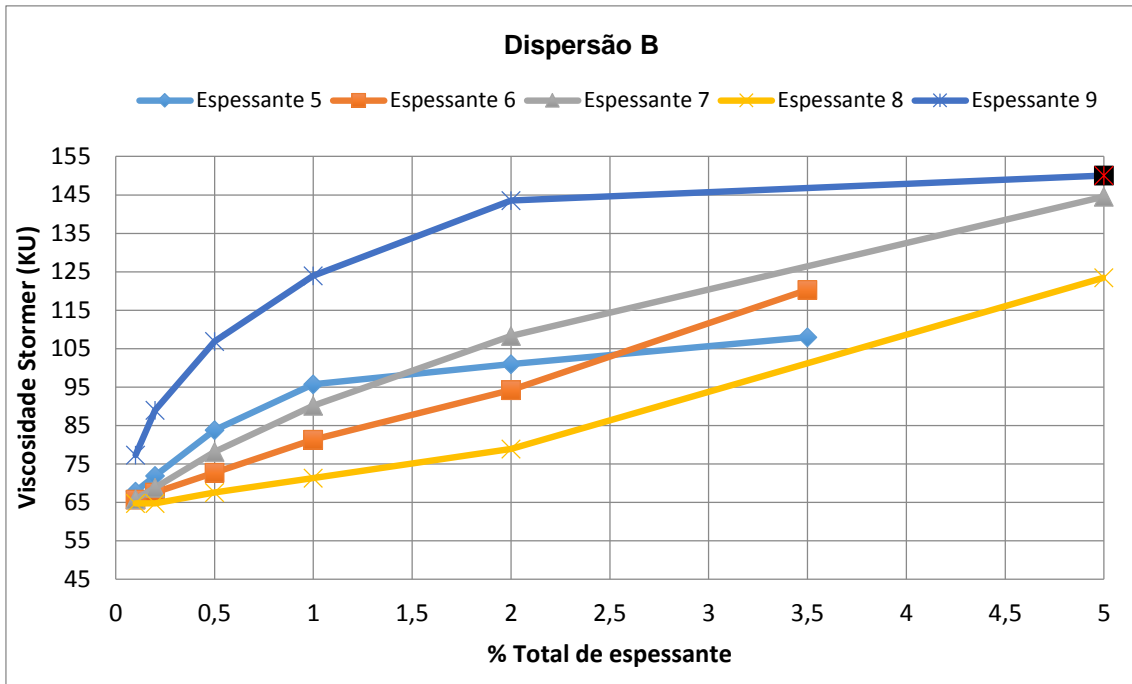


Figura 8.14 - Comportamento da viscosidade Stormer da dispersão B com os espessantes newtonianos. O ponto \blacksquare está acima do limite de medida do aparelho.

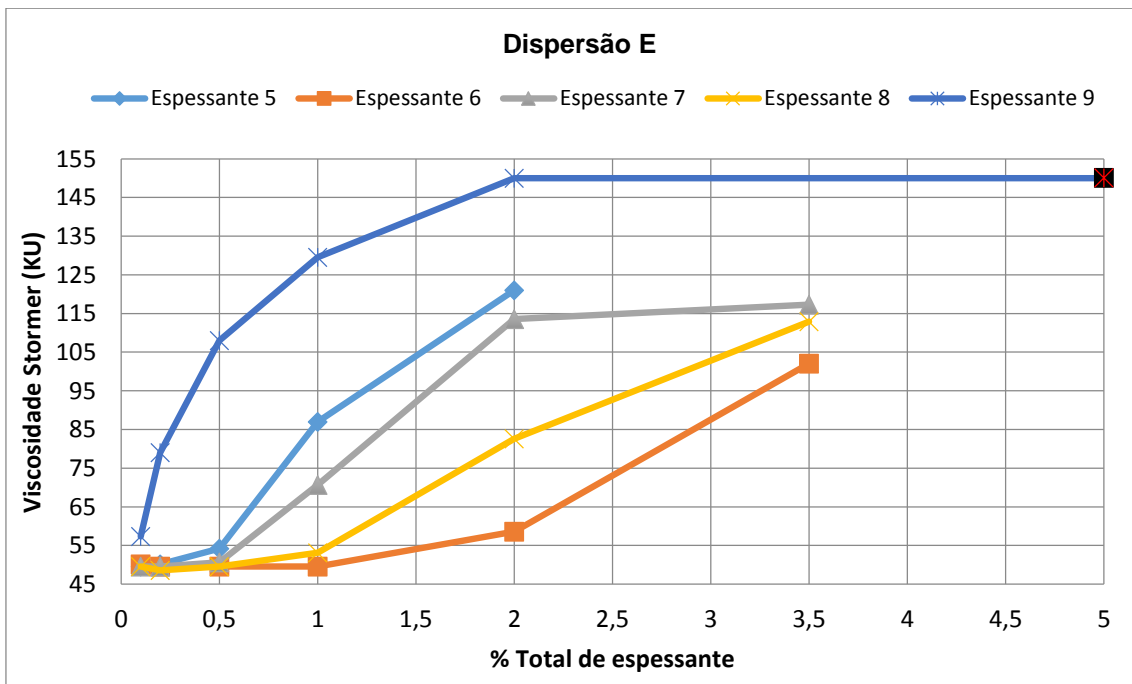


Figura 8.15 - Comportamento da viscosidade Stormer da dispersão E com os espessantes newtonianos. O ponto \blacksquare está acima do limite de medida do aparelho.

Na dispersão A, o espessante 5 não apresenta nenhum aumento significativo. Por sua vez, na dispersão B, a viscosidade aumenta acentuadamente até 1% de espessante, não se registrando o mesmo comportamento para concentrações de espessante superiores. Na

dispersão E, de 0,5% para 2% de espessante regista-se um aumento de tal modo significativo que para 2% alcança uma viscosidade igual à dispersão A.

O espessante 6 é o que tem menor poder de espessamento com a dispersão E enquanto, nas outras dispersões, é o espessante 8.

Tal como acontece na viscosidade Stormer, na viscosidade ICI o espessante 9 é o melhor espessante nas três dispersões. Estes resultados vêm ao encontro do esperado uma vez que este era o único espessante adequado para altas taxas de cisalhamento.

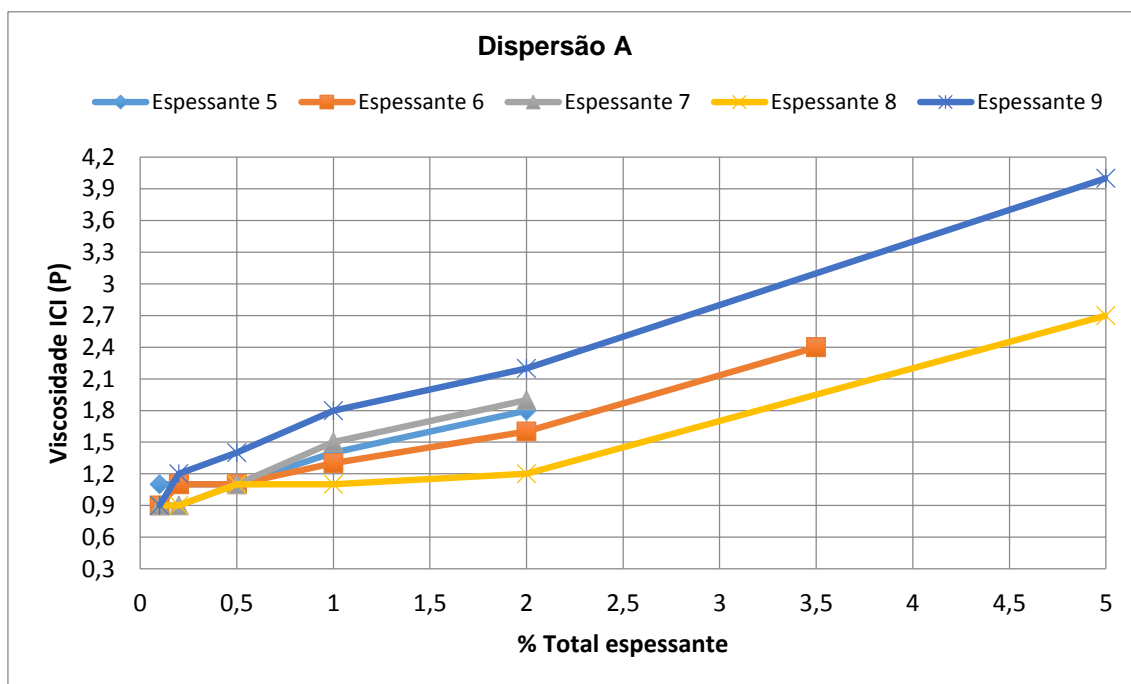


Figura 8.16 - Comportamento da viscosidade ICI da dispersão A com os espessantes newtonianos.

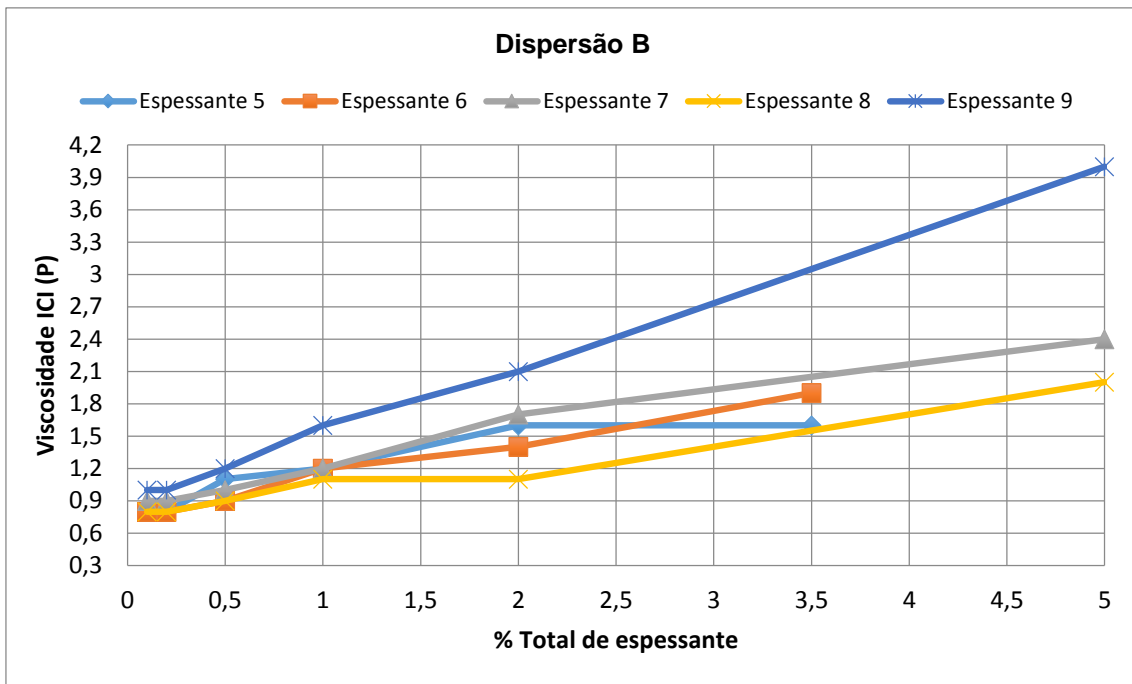


Figura 8.17 - Comportamento da viscosidade ICI da dispersão B com os espessantes newtonianos.

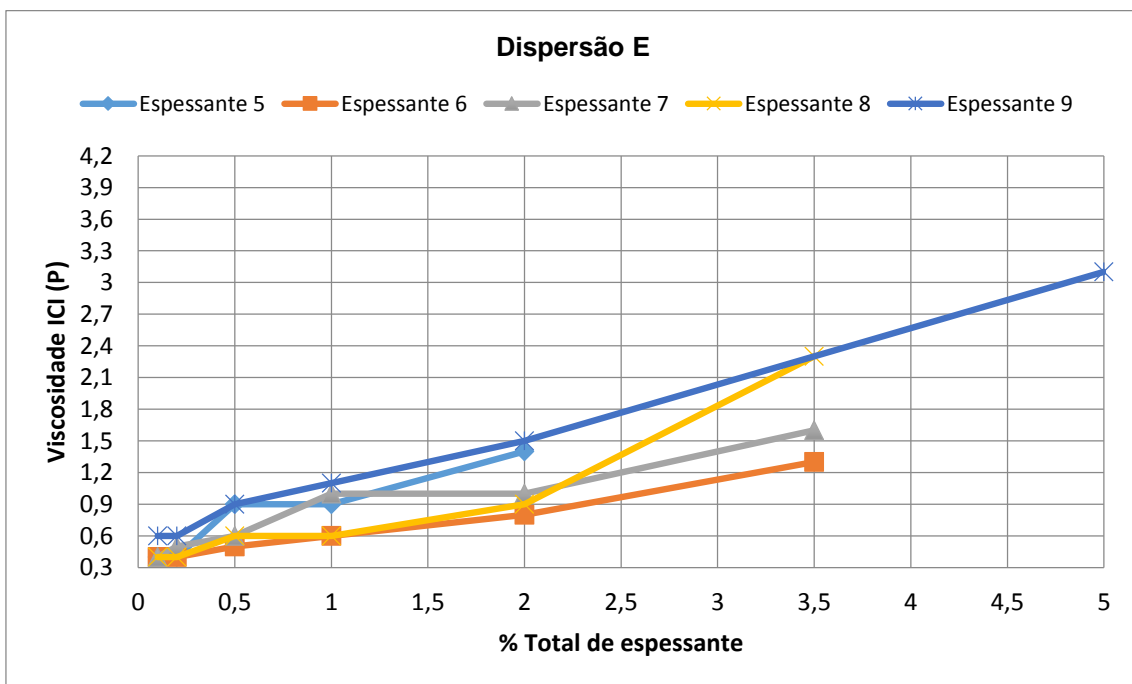


Figura 8.18 - Comportamento da viscosidade ICI da dispersão E com os espessantes newtonianos.

O espessante 8 é o que apresenta menor poder de associatividade para as dispersões A e B. Pelo contrário, para a dispersão E, este apresenta um comportamento bem diferente sendo que para 3,5% registra a mesma viscosidade do espessante 9.

Tabela 8.10 – Aumento, em %, em relação às viscosidades iniciais das dispersões para 2% de espessante.

Dispersão		Δ Brookfield (%)			Δ Stormer (%)			Δ ICI (%)		
		A	B	E	A	B	E	A	B	E
Espessante	5	675	487	21150	74	50	144	100	100	250
	6	340	291	1488	51	40	18	78	75	100
	7	495	447	16150	67	61	129	111	113	150
	8	77	78	3088	21	17	67	33	38	125
	9	360	393	11275	>116	114	202	144	163	275

Segundo a Tabela 8.10, o espessante pseudoplástico que mais aumenta a viscosidade ICI e Stormer é o 9, o que era em parte esperado pois embora seja eficiente para baixa taxa de cisalhamento é o único eficiente para alta taxa de cisalhamento.

Tal como acontece com os espessantes newtonianos, a dispersão E, comparando com as outras dispersões, tem aumentos bastantes superiores da viscosidade Brookfield.

Verifica-se que os dois espessantes eficientes para taxa de cisalhamento média (5 e 8) provocam aumentos de viscosidade bastante diferentes. Deste modo, pode colocar-se a hipótese de os espessantes ASE serem mais eficientes do que os espessantes HASE para dispersões aquosas vinílicas.

Estabilidade à armazenagem

Após a adição dos espessantes a cada dispersão é importante perceber se são, ou não, estáveis enquanto estão armazenadas. Para isso seguem-se os critérios de estabilidade já mencionados (Δ Viscosidade Brookfield \leq 20 % e Δ Viscosidade Stormer \leq 10 %).

Tabela 8.11 – Estabilidade à armazenagem das dispersões com e sem os espessantes em estudo (temperatura ambiente).

Dispersão	A		B		E	
	Δ Brookfield (%)	Δ Stormer (%)	Δ Brookfield (%)	Δ Stormer (%)	Δ Brookfield (%)	Δ Stormer (%)
Sem espessante	5	2	10	4	6	1
Espessante 1	1	2	17	2	Gel	
Espessante 2	10	0	7	1	19	4
Espessante 3	Amostra contaminada		2	2	8	1
Espessante 4	Amostra contaminada		43	6	4	x
Espessante 5	-45	-13	41	10	43	13
Espessante 6	-47	-8	-11	3	Gel	
Espessante 7	14	1	-3	4	Gel	
Espessante 8	10	3	1	4	Gel	
Espessante 9	-6	x	-8	x	-4	x

Nota: x - a viscosidade Stormer é >150 KU antes e depois do teste de estabilidade pelo que é impossível calcular Δ Stormer (%).

Analisando a Tabela 8.11, que mostra a estabilidade à armazenagem, a temperatura ambiente, das dispersões com os diferentes tipos de espessantes, verifica-se imediatamente que as dispersões B e E são, respetivamente, a mais e a menos estável.

Começando por estudar individualmente o comportamento de cada dispersão, observa-se que na dispersão A, os espessantes do tipo ASE (espessantes 5 e 6) registam um comportamento semelhante, sendo os únicos espessantes não estáveis. Não foi possível avaliar a estabilidade das amostras com os espessantes 3 e 4, pois estavam contaminadas. Tendo em conta que foi utilizado o mesmo lote da dispersão para todos os espessantes, e que apenas estas amostras estavam contaminadas, foi realizado um teste aos espessantes, no Laboratório de Controlo e Qualidade, cujo resultado foi inconclusivo. Importa ainda destacar que o espessante 1, que a par dos espessantes 5 e 6 foi o que atingiu viscosidades Brookfield mais elevadas, é o espessante mais estável. É importante notar que as amostras sem espessante são de um lote diferente das restantes, mas sendo um lote industrial a variabilidade não é significativa e a tendência é o comportamento ser semelhante, independentemente do lote. Assim, é possível concluir que o espessante 1 contribui para uma melhor estabilidade da dispersão.

Para a dispersão E, verifica-se que o comportamento dos espessantes pode ser dividido entre espessantes acrílicos e espessantes poliuretanos. Os espessantes acrílicos, que permitiram que a dispersão E tivesse viscosidades de Brookfield mais elevadas, são também

aqueles que a tornam menos estável, gelificando todos à exceção do espessante 5. Esta situação será provavelmente devida a uma maior interação espessante/dispersão, estabelecida através da formação de um elevado número de ligações por pontes de hidrogénio entre os espessantes acrílicos testados e a dispersão E, devido ao carbonilo dos grupos funcionais ácido carboxílico ou os respetivos ésteres, que estes espessantes possuem. Este facto explica simultaneamente os valores mais elevados obtidos para a viscosidade Brookfield.

Por último, para a dispersão B observa-se que durante o armazenamento a sua consistência não é afetada. As únicas alterações acima do limite são para os espessantes 4 e 5 e apenas na viscosidade Brookfield. É importante notar, também, que a dispersão torna-se mais estável com os espessantes 2, 3,7,8 e 9.

Fazendo agora uma análise por espessante, verifica-se que os espessantes 2 e 9 são os únicos para os quais as três dispersões permanecem estáveis (considerando que a variação da viscosidade Stormer está dentro do limite).

Relembrando que a constituição das dispersões A e B é semelhante e analisando o seu poder de associatividade com os espessantes (Tabela 8.12) seria esperado que o comportamento das amostras quanto à estabilidade seguisse o mesmo padrão (Tabela 8.11).

Tabela 8.12 - Aumento, em percentagem, em relação ao inicial dos nove espessantes nas dispersões A e B.

Espessantes	Dispersão A			Dispersão B		
	% Espessante	Δ Brookfield (%)	Δ Stormer (%)	% Espessante	Δ Brookfield (%)	Δ Stormer (%)
1	5	522	58	5	567	58
2	5	44	54	5	53	54
3	5	26	38	5	37	38
4	5	264	102	5	233	102
5	2	675	74	3,5	600	61
6	3,5	612	71	3,5	933	79
7	2	495	67	2	447	61
8	5	268	71	5	362	84
9	5	477	>116	5	600	>123

Ao analisar a Tabela 8.12, é possível verificar que o comportamento dos espessantes 6 e 9 é diferente nas duas dispersões. Já o espessante 5 apresenta um aumento idêntico, mas para uma concentração diferente.

Por outro lado, em termos de estabilidade (Tabela 8.11) apenas os espessantes 5 e 6 registam comportamentos distintos. De entre estes, o espessante 5 é o que regista uma diferença mais significativa, acabando mesmo a dispersão B por registar um comportamento mais próximo da dispersão E. Já o espessante 6 só é estável na dispersão B. O espessante 9 apresenta um comportamento idêntico quanto à estabilidade, mas tal tendência não se verificou quanto ao espessamento.

Posto isto, é importante perceber se estas alterações se mantêm quando as amostras são sujeitas a condições mais extremas realizando-se para isso o teste de estabilidade acelerada à armazenagem, para qualquer uma das amostras.

Tabela 8.13 - Estabilidade acelerada à armazenagem das dispersões com os espessantes em estudo (50°C).

Dispersão	Dispersão A		Dispersão B		Dispersão E	
	Δ Brookfield (%)	Δ Stormer (%)	Δ Brookfield (%)	Δ Stormer (%)	Δ Brookfield (%)	Δ Stormer (%)
Sem espessante	-28	-9	-29	-9	11	0
Espessante 1	-97	-51	-95	-45	-	-
Espessante 2	-6	0	4	4	-25	-9
Espessante 3	-	-	-34	-11	-33	-12
Espessante 4	-	-	-48	-19	-64	>-22
Espessante 5	-70	-30	-1	4	Gel	-
Espessante 6	Gel		Gel		-	
Espessante 7	Gel		Gel		-	
Espessante 8	-32	-17	-64	-16	-	
Espessante 9	-33	>-1	-26	x	-26	>-5

Nota: Para as amostras que gelificaram e estão contaminadas não foi feito o teste de estabilidade acelerada.

X - a viscosidade Stormer é >150 KU antes e depois do teste de estabilidade pelo que é impossível calcular Δ Stormer (%).

Ao analisar a Tabela 8.13 verifica-se que as dispersões A e B, sem espessante, não são estáveis. Para a dispersão A, a única amostra que se manteve estável foi com o espessante 2. Pelo contrário o espessante 1, que foi o melhor espessante à temperatura ambiente, é o mais instável a 50°C, tendo um decréscimo de viscosidade de tal maneira elevado que apresenta um valor abaixo da viscosidade inicial da dispersão. O facto de este ser um espessante acrílico, e por isso dependente do pH (condições no Anexo C – Estabilidade à armazenagem das dispersões), pode explicar uma diminuição na viscosidade embora não fosse expectável um decréscimo tão acentuado em relação à viscosidade inicial (-82%). No entanto, se se considerar

como hipótese que a interação química dispersão/espessante, é estabelecida pela formação das pontes de hidrogénio já referidas, a uma temperatura mais elevada o aumento de energia térmica do sistema, que conduz ao acréscimo de energia cinética, promove uma maior mobilidade das cadeias de polímero da dispersão e das moléculas de espessante, o que pode levar ao seu afastamento, à quebra das pontes de hidrogénio e, fisicamente, a uma diminuição da viscosidade.

Analisando a dispersão B, verifica-se que o comportamento para o espessante 1 é semelhante ao da dispersão A, ou seja, regista-se uma diminuição acentuada da viscosidade, sendo inferior à viscosidade inicial da dispersão (-59%). Tendo em conta que estas dispersões possuem um sistema de estabilização semelhante e que na dispersão E este fenómeno não ocorreu, pode considerar-se que além da possível quebra das pontes de hidrogénio devem ocorrer forças repulsivas que conduzem a uma micro-segregação de fases (não visível a olho nu) que provoca a diminuição da viscosidade. O espessante 2 permanece estável e o espessante 5, que teve uma variação significativa à temperatura ambiente (Tabela 8.11), praticamente não varia neste teste de estabilidade acelerada. Ao sujeitar a amostra a condições mais extremas, não era expectável que o resultado fosse mais satisfatório pelo que este resultado deveria ser reproduzido. Os restantes espessantes apresentam um comportamento oposto nos dois testes, tornando-se instáveis.

Por último, para a dispersão E, que é a única estável sem espessante, nenhuma das amostras permanece estável, sendo que a do espessante 5 gelifica, confirmando assim a hipótese de que os espessantes acrílicos gelificam nesta dispersão. Para este espessante acrílico a interação química anteriormente justificada é certamente menor que para os outros, não sendo a temperatura ambiente suficiente para a formação das pontes de hidrogénio necessárias à formação do gel, possivelmente devido a impedimento estereoquímico. A 50°C, a maior mobilidade do sistema poderá conduzir a uma maior aproximação dos compostos presentes, conseqüentemente dos seus grupos funcionais, possibilitando nesta situação a formação das pontes de hidrogénio, anteriormente impedidas.

8.3. Produção e caracterização de uma tinta de base aquosa

A terceira e última parte do trabalho teve como objetivo aplicar o conhecimento adquirido na produção e caracterização de uma tinta interior/exterior, bem como a aplicação de diferentes espessantes no produto final.

A formulação da tinta interior/exterior, expressa em partes por peso, encontra-se descrita na Tabela 8.14.

Tabela 8.14 - Formulação das tinta A, expressa em partes por peso.

Constituinte	%	Função
Água	37,25	Solvente
Calgon N	0,2	Regulador da dureza da água
Natrosol 250 MHBR	0,5	Espessante
Additol VXW 6200	0,5	Agente dispersante
Preventol D12	0,2	Conservante
Preventol A14-D	0,7	Conservante
Additol VXW 6393	0,15	Agente anti-espuma
Amónia a 25%	0,2	Regulador de pH
Ti-Pure R 706	13	Pigmento branco (dióxido de titânio)
Talco OXO	6	Carga (Talco)
PoleStar 200 P	3	Carga (Caulino calcinado)
Omyacarb 5 extra	11	Carga (Carbonato de cálcio)
Omyacarb 2 extra	10	Carga (Carbonato de cálcio)
Additol VXW 6393	0,15	Agente anti-espuma
Dispersão A ca.55%	15,45	Ligante
Texanol	1,7	Coalescente
Total	100	Tinta A

Nota: a dispersão utilizada é a dispersão A do Capítulo 8.2.

Primeiramente produziu-se a tinta A, mas dado que foi necessário mais amostra, produziu-se a tinta A1, ambas com a formulação acima descrita. Avaliaram-se as propriedades do produto tal e qual e ao analisar a Tabela 8.15 verifica-se que os resultados obtidos para esta formulação são semelhantes, comprovando-se assim a sua reprodutibilidade.

Tabela 8.15 - Propriedades do produto tal e qual.

Propriedades do produto tal e qual	Tinta A	Tinta A1
Brookfield (mPa.s)	3750	3500
Viscosidade a 23°C		
Stormer (KU)	88,8	86,5
ICI (P)	1,1	1,1
pH	9,27	9,16
Teor em sólidos (%)	53,5	54,6
Densidade a 20°C	1,43	1,45

Por forma a poder inferir conclusões relativamente aos resultados obtidos para as propriedades do produto aplicado (propriedades do filme de tinta) para a tinta A, utiliza-se como padrão a tinta B, que tem uma constituição semelhante e já é utilizada há mais tempo.

Na Tabela 8.16 estão apresentadas as propriedades do produto aplicado para as tintas A e B.

Tabela 8.16 - Propriedades do produto aplicado.

Propriedades do produto aplicado	Tinta A	Tinta B
Aplicabilidade	Boa	Boa
Aspeto da aplicação⁴		
Fissuração	0	0
Micro-espumas	2	0
Bolhas de ar	0	0
Cobertura	0	0
Lacagem	1	3-4
Parâmetros CIELab		
L	97,36	97,29
a	-0,88	-0,76
b	3,23	3,56
Razão de contraste (%)	92,96	92,02
Espessura do filme seco (μm)	30	36
Mud-Cracking		
Espessura filme húmido (μm)	1350	1250
Espessura filme seco (μm)	515	482
Resistência à esfrega húmida (ciclos)		
28 dias de secagem	5000	5000
Envelhecimento em QUV		
Amarelecimento/variação da cor (u.a.⁵)		
Δb	-0,06	0,85
ΔE	0,43	1,36
Defeito		
Fissuração	0	0
Crateras	0	0
Gizamento	0-1	0
Empolamento	0	0
Bolhas de ar	0	0
Resistência à alcalinidade		
Perda de peso (%)	Filme desfeito	Filme desfeito
Aspeto do filme		

Como se pode observar, a aplicabilidade é boa e existem poucos defeitos na aplicação, sendo o único aspeto a apontar a formação de micro-espumas na tinta A. Pelos resultados da lacagem, as duas tintas eliminam mal as marcas da aplicação, sendo pior a tinta B.

Em relação aos parâmetros CIELab, verifica-se que o parâmetro L^* é ligeiramente superior para tinta A, enquanto a tinta B apresenta maior retenção de cor e amarelecimento. A

⁴ Escala de 0 a 5, em que 0 - ótimo e 5 - péssimo

⁵ Unidades arbitrárias.

razão de contraste também é semelhante nas duas tintas, ou seja, ambas têm a mesma capacidade de ocultar a superfície na qual são aplicadas.

O valor da fissuração a espessuras elevadas (mud-cracking) é de 512 μm e 482 μm para a tinta A e B, respetivamente. Para uma tinta interior, o ideal seria o filme seco estar perfeito até 400 μm , enquanto para uma tinta exterior o ideal é 900 μm . Verifica-se então que o filme seco está, para ambas as tintas, de acordo com uma tinta interior. Em relação ao filme húmido, este indica o local a partir do qual aparece fissuração. Os valores para as tintas A e B são respetivamente 1350 μm e 1250 μm , destacando-se, assim, a tinta A.

Com o teste de envelhecimento em QUV, verifica-se que na tinta A obtém-se uma menor variação dos parâmetros Δb e ΔE , ou seja, menor amarelecimento e variação da cor, quando comparado com os resultados do padrão, significando que a tinta A suporta mais variações de temperatura e condensação. Por outro lado, na tinta A verifica-se um pouco de gizamento, enquanto a tinta B não apresenta nenhum defeito.

Por último, verifica-se que com estas formulações a tinta é resistente à esfrega húmida, pois o revestimento não se desgasta ao fim de 5000 ciclos, e não é resistente à alcalinidade pois o filme desfaz-se.

Estudo do espessamento numa tinta interior/exterior

As tintas interiores/exterores, ao contrário por exemplo dos esmaltes, podem ter na sua formulação inicial um espessante celulósico. Neste caso, os espessantes associativos e não-associativos, anteriormente mencionados, só são utilizados após a tinta estar acabada, caso seja preciso corrigir alguma viscosidade.

Tendo esta necessidade em conta foram escolhidos, de entre os espessantes acima estudados, os cinco mais utilizados: espessante 1, espessante 2, espessante 4, espessante 7 e espessante 9, com uma concentração de 1%.

A Figura 8.19 mostra o comportamento dos cinco espessantes na tinta A1. Observa-se que o espessante 7 é, claramente, o melhor para baixas e médias taxas de cisalhamento (Brookfield e Stormer elevado), não comprometendo as propriedades na aplicação.

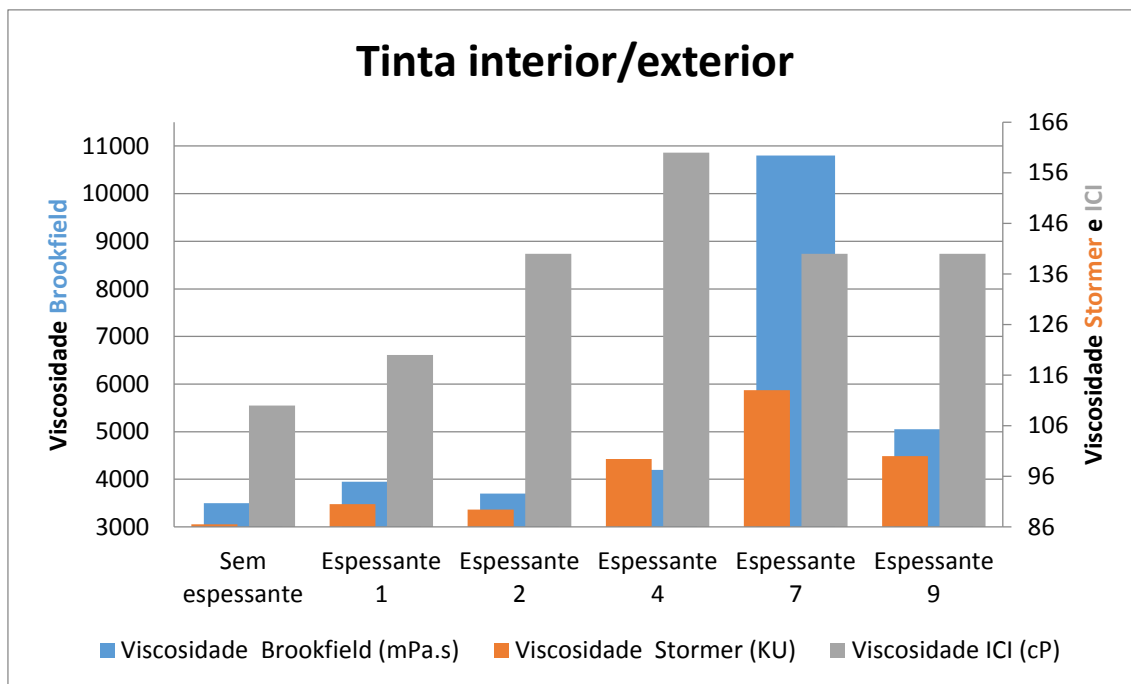


Figura 8.19 - Comportamento de cinco espessantes diferentes numa tinta interior/exterior.

Comparando agora a Figura 8.19 com a análise anteriormente feita para o comportamento destes espessantes na dispersão A, verifica-se que este não é semelhante, ou seja, os outros constituintes da tinta vão influenciar de forma significativa o seu comportamento reológico.

De modo a fazer uma análise mais detalhada, a Tabela 8.17 contém a percentagem de aumento, em relação à viscosidade inicial, na tinta e na dispersão, para cada espessante.

Tabela 8.17 – Aumento, em percentagem, das viscosidades da tinta e dispersão com 1% de espessante.

Espessantes	Δ Brookfield (%)		Δ Stormer (%)		Δ ICI (%)	
	Tinta A1	Dispersão A	Tinta A1	Dispersão A	Tinta A1	Dispersão A
1	13	-2	5	1	9	11
2	6	39	3	34	27	156
4	20	77	15	38	45	122
7	209	156	31	35	27	67
9	44	275	16	87	27	100

Começando por analisar cada espessante individualmente, verifica-se que o espessante 1 tem praticamente o mesmo comportamento para a viscosidade Stormer e ICI na tinta e na dispersão, mas para a viscosidade Brookfield o aumento é mais significativo na tinta. É importante notar que para a dispersão, este espessante provoca até uma ligeira diminuição na viscosidade Brookfield. Uma hipótese para este decréscimo é o facto de este ser um espessante acrílico, pelo que é necessário ajustar o pH, acabando por influenciar a viscosidade inicial da dispersão.

Tal como o espessante 1, o espessante 7 exibe um comportamento semelhante na tinta e na dispersão para a viscosidade Stormer. Em relação à viscosidade Brookfield esta aumenta mais acentuadamente na tinta do que na dispersão, e para a viscosidade ICI verifica-se exatamente o contrário.

Em relação aos espessantes 2, 4 e 9, estes têm um comportamento bastante diferente na dispersão e na tinta, provocando, para todas as viscosidades, um maior aumento na dispersão do que na tinta.

É importante notar que apesar dos espessantes newtonianos (1,2 e 4) serem eficientes para altas taxas de cisalhamento, verifica-se que o espessante 1 tem maior influência na viscosidade Brookfield do que a viscosidade ICI. Em relação aos espessantes pseudoplásticos (7 e 9), ambos são mais eficientes para a viscosidade Brookfield, o que está de acordo com o esperado.

É também possível concluir que a interação dos espessantes acrílicos e poliuretanos com a tinta e com a dispersão é distinta. Os espessantes poliuretanos interagem mais fortemente com a dispersão do que com a tinta, enquanto que com os acrílicos o comportamento aproxima-se mais nas duas situações.

Assim, ao contrário do que se verifica nos esmaltes aquosos, onde a interação dos espessantes na dispersão e na tinta é semelhante, nas tintas vinílicas tal não se verifica. É importante notar que os esmaltes aquosos têm na sua formulação inicial estes espessantes, enquanto as tintas vinílicas têm um espessante celulósico, o que pode alterar a interação dos espessantes adicionados posteriormente com a dispersão. Os demais constituintes da tinta, como o agente dispersante e o pigmento, podem, também, influenciar o espessamento.

Tendo em conta que estes espessantes são utilizados depois da tinta estar feita, quando é necessário corrigir alguma viscosidade, o objetivo é aumentar pouco a viscosidade e sem alterar o pH. Deste modo o mais adequado é utilizar espessantes HEUR pois estes aumentam a viscosidade mais controladamente.

Estabilidade acelerada à armazenagem

Como já referido, um dos testes para avaliar as propriedades do produto acabado é a estabilidade acelerada à armazenagem.

Começando por analisar o comportamento da tinta A e A1 (Tabela 8.18) verifica-se que, com o armazenamento, a consistência não é afetada.

Tabela 8.18 - Estabilidade acelerada à armazenagem da tinta A e A1.

Tinta	Δ Brookfield (%)	Δ Stormer (%)
A	-25	-4
A1	-21	-4

Analisando agora a estabilidade da tinta A1 com os espessantes, verifica-se que à exceção do espessante 7, estes conferem à tinta melhor estabilidade (Tabela 8.19).

Tabela 8.19 - Estabilidade acelerada à armazenagem da tinta A1 com os espessantes em estudo.

Espessantes	Tinta A1	
	Δ Brookfield (%)	Δ Stormer (%)
1	-18	0
2	-10	0
4	13	3
7	27	8
9	10	1

Ao analisar o comportamento de cada espessante e comparando com a Tabela 8.13, verifica-se que à exceção do espessante 2, os espessantes são bastante mais estáveis na tinta do que na dispersão. É de destacar o comportamento do espessante 1, que na dispersão mostrou-se muito instável (cuja viscosidade ficou abaixo do valor inicial da dispersão) e na tinta é estável.

Além dos espessantes, existem outros componentes na tinta como os agentes dispersantes e os reguladores de pH que influenciam a estabilidade. Deste modo, já era de esperar que os espessantes fossem mais estáveis na tinta do que na dispersão, principalmente devido ao valor de pH que na dispersão se situa à volta de 6 e na tinta 9.

Contudo, é preciso ter em conta que a percentagem de espessante utilizado na tinta e na dispersão não é a mesma, o que poderá levantar dúvida sobre se o comportamento das dispersões com uma concentração de 1% de espessante será idêntico ao apresentado.

9. Conclusão

Esta dissertação tem como objetivos o estudo da influência de diversos tipos de espessantes em dispersões aquosas vinílicas bem como a produção e caracterização de uma tinta interior/exterior. Além disso, também se analisa a resistência a tensão de cisalhamento de diferentes dispersões aquosas.

Conclui-se que a resistência à tensão de cisalhamento das dispersões aquosas, ou seja, a sua capacidade de ser sujeita a rotações elevadas e não formar coágulos nem variar a viscosidade, depende da sua composição monomérica inicial, bem como do sistema de estabilização utilizado.

No que diz respeito ao estudo do espessamento destas dispersões, com 3% de um espessante pseudoplástico e do tipo ASE, conclui-se que as dispersões que não são resistentes ao cisalhamento são também as menos estáveis.

No estudo da influência dos espessantes e em relação aos espessantes newtonianos conclui-se que têm o mesmo comportamento nas três dispersões aquosas vinílicas, mas têm um comportamento distinto entre si, ou seja, os espessantes HEUR e HASE influenciam as viscosidades de maneira diferente.

Nas dispersões A e B os espessantes HEUR atuam como era esperado provocando um maior aumento na viscosidade ICI em relação ao inicial. Pelo contrário, o espessante HASE quase não aumenta esta viscosidade apresentando uma influência superior nas de Brookfield e Stormer.

No caso da dispersão E, como não tem na sua constituição colóides protetores, apresenta uma viscosidade inicial inferior às outras promovendo uma interação mais forte entre o polímero e o espessante, o que leva a um aumento muito acentuado na viscosidade Brookfield.

Globalmente, conclui-se que o melhor espessante newtoniano é o espessante 4, pois é o que mais aumenta as três viscosidades não sendo, para isso necessário, utilizar pequenas quantidades que seriam difíceis de controlar nem grandes quantidades que acarretariam um maior custo.

Em relação aos espessantes pseudoplásticos verifica-se que o comportamento não é semelhante nas três dispersões, embora o comportamento característico dos espessantes poliuretanos e dos espessantes acrílicos se mantenha. Comparando a dispersão A e B conclui-se que os espessantes 5 e 7 têm maior poder de espessamento na dispersão A, enquanto os restantes comportam-se melhor na dispersão B. Em relação à dispersão E, registam-se na mesma aumentos elevados na viscosidade Brookfield.

As três dispersões apresentam o mesmo comportamento para os espessantes poliuretanos e acrílicos. Com as concentrações utilizadas, enquanto os espessantes poliuretanos

umentam bastante no início e depois estabilizam, os espessantes acrílicos só registam aumentos mais acentuados a partir de concentrações mais elevadas.

Em relação à estabilidade ao armazenamento, o comportamento dos espessantes varia de acordo com o seu tipo. Para a dispersão A, conclui-se que os espessantes ASE não são estáveis e para a dispersão E, os espessantes acrílicos gelificam (excetuando o espessante 5). Por último, a dispersão B é a mais estável, sendo que a sua consistência nunca é afetada.

Na estabilidade acelerada ao armazenamento, para as dispersões A e B, o espessante 2 é estável. O espessante 1, que tinha sido dos mais estáveis à temperatura ambiente, tem um decréscimo acentuado na viscosidade. Já a dispersão E não permanece estável com nenhum dos espessantes utilizados.

Com a produção de uma tinta interior/exterior, provou-se que a sua formulação era reprodutível. Verificou-se que a tinta apresenta as propriedades do produto aplicado adequadas, com exceção da resistência à alcalinidade.

Conclui-se que o melhor espessante para a tinta A1 é o espessante 7, pois é o melhor para baixas e médias taxas de cisalhamento, não comprometendo as propriedades de aplicação da tinta.

Verifica-se que a interação entre a dispersão A e os espessantes não é igual à interação da tinta A com os mesmos, sendo que no caso dos espessantes HASE o comportamento é mais próximo. Isto acontece uma vez que as tintas vinílicas têm na sua constituição outros elementos, como o espessante celulósico e o agente dispersante, que alteram a interação dos espessantes HEUR e HASE, posteriormente adicionados, com a dispersão.

Constata-se também que, ao contrário do que acontece na dispersão, para uma concentração de 1% de espessante, os espessantes acrílicos têm maior poder de associatividade do que os espessantes poliuretanos. Demonstra-se, então, que o mais adequado é utilizar os espessantes poliuretanos pois o objetivo na utilização destes espessantes é corrigir a viscosidade, mas sempre com a garantia que o aumento é controlado e que o pH não é afetado.

Conclui-se que, à exceção do espessante 7, os espessantes melhoram a estabilidade da tinta.

Como trabalho futuro seria interessante estudar a resistência à tensão de cisalhamento de dispersões aquosas com composições monoméricas e sistemas de estabilização diferentes. Tendo em conta que a dispersão E é estável sem espessantes, mas instável com quase todos os espessantes estudados, seria aliciante estudar a sua interação com outro tipo de espessantes. Seria, também, pertinente estudar a influência dos espessantes poliuretanos e acrílicos nas propriedades do produto aplicado.

10. Bibliografia

- [1] ""Manual de acolhimento a novos colaboradores", Resiquímica, 2011.
- [2] "Resiquímica," [Online]. Available: www.resiquimica.pt. [Acedido em Março 2014].
- [3] O. d. Engenheiros, "O Mercado de Emprego para Engenheiros Químicos e Biológicos," Março 2014. [Online]. Available: http://www.ordemengenheiros.pt/fotos/dossier_artigo/20111110_resiquimica_15952877174edc9b7030a5f.pdf.
- [4] "Reciclagem nos Produtos da Gama Resiquímica - Parte 1: Introdução", Resiquímica, 2007.
- [5] A. M. Ramos, Apontamentos da disciplina Ciências dos Polímeros, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2014.
- [6] S. Carvalho, A. Pelado e J. Carvalho, "Curso de química aplicado à fábrica de dispersões", Resiquímica, 1993.
- [7] D. D. Patton, "Emulsion Polymerization of Styrene," Electronic Handout, 2008.
- [8] ""Tintas Plásticas para Construção Civil", Resiquímica, 2001.
- [9] H. B. Yamak, "Emulsion Polymerization: Effects of Polymerization Variables on the Properties of Vinyl Acetate Based Emulsion Polymers," *Polymer Science*, pp. 35-72.
- [10] J. Nogueira Luís, "Noções Básicas de Tintas e Vernizes", Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto: ARCP - Associação Rede Competência em Polímeros, 2008.
- [11] C.-S. Chern, Principles and applications of emulsion polymerization, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- [12] C. Jesus, ""Estudo de reologia em tintas aquosas", Horquim, Representações, Lda, 2000.
- [13] G. Turner, Introduction to Paint Chemistry and Principles of Paint Technology, London: Chapman and Hall, 1980.
- [14] R. Farwaha e L. S. Gomas, "Masonry coatings: vinyl acetate-versatic acid vinyl ester copolymer for.," *JCT CoatingsTech*, vol. 7, nº 1, pp. 36-37, 2010.
- [15] A. Crane, "Acrylic Latex Paints: Still the Gold Standard for Exterior Performance," *PCI Magazine*, 1 Setembro 2004.
- [16] J. Clarindo de Macedo e E. Pedro da Silva, "Inovações na estampania com pigmentos," *Química Têxtil*, 2002.
- [17] E. C. Company, *Standing the test of time: Eastman Texanol ester alcohol - The premier coalescent*, Kingsport, USA: Eastman Chemical Company, 2011.
- [18] G. Barra, *Reologia de Materiais - Parte 1: Fundamentos de reologia de materiais poliméricos*, Santa Catarina, Brasil: Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.
- [19] R. Chhabra, *Non-Newtonian Fluids: An Introduction*, Chennai, India: Indian Institute of Technology Madras, 2010.
- [20] BASF, *Practical Guide to Rheology Modifiers*, Ludwigshafen, Alemanha: BASF, 2013.
- [21] J. Koleske, "Paints and Coatingd Testing Manual", Philadelphia: Gardner, BYK 14th Edition, 1995.

- [22] G. Davidson e B. Lane, *Additives in Water-borne Coatings*, Runcorn, Inglaterra: The Royal Society of Chemistry, 2003.
- [23] E. I. AG, *Rheological Additives*, Essen, Alemanha: Evonik Industries AG, 2014.
- [24] E. I. AG, *TEGO ViscoPlus - An Elegant Solution for Adjusting Rheology*, Essen, Alemanha: Evonik Industries AG, 2014.
- [25] Haas, Rhom and, *"Acrysol Rheology Modifiers"*, Philadelphia, USA: Rhom and Haas Company, 2000.
- [26] "Rheology Modifiers," Rhom and Haas Company, [Online]. Available: http://www.sirispa.com/files/Rheology_summary.pdf. [Acedido em Maio 2014].
- [27] M. C. GmbH, *Rheology Modifiers*, Heilbronn, Alemanha: Münzing Chemie GmbH, 2012.

Anexos

Anexo A – Polimerização no LID

Tabela A.1 - Resultados obtidos na polimerização da dispersão aquosa polimerizada no LID.

	Especificação	Ensaio
Resíduo sólido (%)	49-51	49,9
Viscosidades Brookfield (mPa.s)	20-160	33,5
pH	5,5 - 6,5	5,7
Filme	--	Transparente (com fissuras e grumos)
TMP (nm)	150-300	260,5
Razão de Filtração (%)	<0,1	0,3
TMFF (°C)	14 - 18	13
Resíduo ao Peneiro (%)	<0,02	2,59

Anexo B – Espessamento e estabilidade à armazenagem

Tabela B.1 - Espessamento e estabilidade à armazenagem a temperatura ambiente.

Viscosidade e pH		Dispersão A	Dispersão C	Dispersão D
Inicial	Stormer (KU)	50,6	47,4	49,6
	Brookfield (mPa.s)	760	580	640
	pH	9,2	9,0	9,0
Após 3% total de espessante	Stormer (KU)	63,4	>150	55,5
	Brookfield (mPa.s)	2175	95000	1020
	pH	5,9	6,9	6,2
Após 24 horas	Stormer (KU)	76,6	>150	68,2
	Brookfield (mPa.s)	3550	96000	2275
	pH	5,7	7,1	6,1
Após 48 horas	Stormer (KU)	76,4	>150	69,1
	Brookfield (mPa.s)	3875	106000	2400
	pH	5,8	7,0	6,1
Após 7 dias	Stormer (KU)	84,8	>150	71,0
	Brookfield (mPa.s)	5050	95000	2525
	pH	6,1	7,2	5,9
Após 14 dias	Stormer (KU)	86,9	>150	72,2
	Brookfield (mPa.s)	5300	96000	2675
	pH	5,8	7,1	5,5
Após 21 dias	Stormer (KU)	90,9	>150	71,9
	Brookfield (mPa.s)	6350	107000	2650
	pH	5,4	6,8	5,8
Após 28 dias	Stormer (KU)	97,7	>150	71,0
	Brookfield (mPa.s)	7700	114000	2500
	pH	5,4	6,8	5,8

Anexo C – Estabilidade à armazenagem das dispersões

Tabela C.1 - Estabilidade à armazenagem da dispersão A.

Dispersão A											
Espessantes		Sem espessante	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Propriedades iniciais	Viscosidade Brookfield (mPa.s)	2925	17250	4000	3500	10100	21500	19750	16500	10200	16000
	Viscosidade Stormer (KU)	70,7	110	107	95,8	140	121	118	116	123	>150
	pH	4,9	6,3	7,4	4,6	4,6	6,2	6,0	6,4	7,0	4,6
Estabilidade a Temperatura ambiente (28 dias)	Viscosidade Brookfield (mPa.s)	3075	17500	4400	Amostra contaminada	Amostra contaminada	11900	10500	18750	11200	15000
	Viscosidade Stormer (KU)	72,2	112	108			104	109	117	127	>150
	pH	4,4	6,2	7,0			6,5	5,9	6,2	6,9	4,7
	Δ Brookfield (%)	5	1	10			-45	-47	14	10	-6
	Δ Stormer (%)	2	2	0			-13	-8	1	3	x
Estabilidade a 50 °C (28 dias)	Viscosidade Brookfield (mPa.s)	2200	500	4150	-	-	3550	Gel	Gel	7600	10100
	Viscosidade Stormer (KU)	65,9	54,6	107			72,2			106	148
	pH	3,9	5,5	5,7			5,7			6,3	3,8
	Δ Brookfield (%)	-28	-97	-6			-70			-32	-33
	Δ Stormer (%)	-9	-51	0			-30			-17	-1

Nota: x - a viscosidade Stormer é >150 KU antes e depois do teste de estabilidade pelo que é impossível calcular Δ Stormer (%).

Tabela C.2 - Estabilidade à armazenagem da dispersão B.

Dispersão B											
Espessantes		Sem Espessante	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Propriedades iniciais	Viscosidade Brookfield (mPa.s)	3075	15000	3450	4300	7500	15750	23250	61000	23000	15750
	Viscosidade Stormer (KU)	71,0	110	103	101	137	108	120	145	123	>150
	pH	5,9	6,5	8,3	5,9	4,4	6,1	6,7	6,2	6,3	4,4
Estabilidade a Temperatura ambiente (28 dias)	Viscosidade Brookfield (mPa.s)	3375	17500	3700	4400	10700	22250	20750	59000	23250	14500
	Viscosidade Stormer (KU)	73,6	112	104	103	145	119	124	150	128	>150
	pH	4,4	6,0	6,7	4,7	4,3	5,6	6,1	5,7	6,2	4,4
	Δ Brookfield (%)	10	17	7	2	43	41	-11	-3	1	-8
	Δ Stormer (%)	4	2	1	2	6	10	3	4	4	x
Estabilidade a 50 °C (28 dias)	Viscosidade Brookfield (mPa.s)	2400	920	3850	2900	5600	22000	Gel	Gel	8400	10800
	Viscosidade Stormer (KU)	67,2	62	108	92,1	117	124			108	>150
	pH	3,9	5,6	5,5	3,9	4,1	5,4			5,4	4,1
	Δ Brookfield (%)	-29	-95	4	-34	-48	-1			-64	-26
	Δ Stormer (%)	-9	-45	4	-11	-19	4			-16	x

Nota: x - a viscosidade Stormer é >150 KU antes e depois do teste de estabilidade pelo que é impossível calcular Δ Stormer (%).

Tabela C.3 - Estabilidade à armazenagem da dispersão E.

Dispersão E											
Espessantes		Sem espessante	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Propriedades iniciais	Viscosidade Brookfield (mPa.s)	85	17000	2000	1660	9500	17000	11800	18500	16750	13750
	Viscosidade Stormer (KU)	45,1	113	94,6	85,4	>150	121	102	117	113	>150
	pH	4,8	6,5	8,1	5,7	5,7	6,8	6,0	6,2	6,8	5,7
Estabilidade a Temperatura ambiente (28 dias)	Viscosidade Brookfield (mPa.s)	90	Gel	2375	1800	9900	24250	Gel	Gel	Gel	13200
	Viscosidade Stormer (KU)	45,6		98,2	86	>150	137				150
	pH	5,5		6,5	5,4	5,6	6,9				5,4
	Δ Brookfield (%)	6		19	8	4	43				-4
	Δ Stormer (%)	1		4	1	x	13				x
Estabilidade a 50 °C (28 dias)	Viscosidade Brookfield (mPa.s)	100	Gel	1775	1200	3600	Gel	-	-	-	9800
	Viscosidade Stormer (KU)	45,6		89,2	75,8	116					143
	pH	4,8		5,0	4,6	4,5					4,6
	Δ Brookfield (%)	11		-25	-33	-64					-26
	Δ Stormer (%)	0		-9	-12	>-22					>-5

Nota: x - a viscosidade Stormer é >150 KU antes e depois do teste de estabilidade pelo que é impossível calcular Δ Stormer (%).

Anexo D – Estabilidade à armazenagem das tintas

Tabela D.1 – Estabilidade à armazenagem das tintas A e A1.

Tinta		A	A1
Propriedades iniciais	Viscosidade Brookfield (mPa.s)	3750	3500
	Viscosidade Stormer (KU)	88,8	86,5
	pH	9,3	9,2
Estabilidade a 50 °C (28 dias)	Viscosidade Brookfield (mPa.s)	3000	2900
	Viscosidade Stormer (KU)	85,4	83,5
	pH	8,3	8,3
	Δ Brookfield (%)	-25	-21
	Δ Stormer (%)	-4	-4

Tabela D.2 – Estabilidade à armazenagem da tinta A1 com os espessantes.

Tinta A1						
Espessantes		1	2	4	7	9
Propriedades iniciais	Viscosidade Brookfield (mPa.s)	3950	3700	4200	10800	5050
	Viscosidade Stormer (KU)	90,5	89,4	99,4	113	120
	pH	8,7	9,2	8,9	8,8	9,2
Estabilidade a 50 °C (28 dias)	Viscosidade Brookfield (mPa.s)	3350	3350	4850	14800	5600
	Viscosidade Stormer (KU)	90,3	89,0	102	123	101
	pH	8,1	8,2	8,2	8,1	8,4
	Δ Brookfield (%)	-18	-10	13	27	10
	Δ Stormer (%)	0	0	3	8	1