



Desenvolvimento de um Esmalte Aquoso direto à ferrugem

DANIELA FILIPA DOS SANTOS TIAGO

Julho de 2022

Desenvolvimento de um Esmalte Aquoso direto à ferrugem

Dissertação Submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em
Engenharia Química, área de especialização em Qualidade

Daniela Filipa dos Santos Tiago



Orientação:

Doutora Simone Barreira Morais – ISEP

Engenheiro José Marques – Tintas 2000

9 de julho de 2022

Agradecimentos

Em primeiro lugar, quero agradecer à empresa Fábrica de Tintas 2000, S.A., por me ter dado a oportunidade de aprender e enriquecer os meus conhecimentos, assim como agradecer a forma como me acolheram e integraram.

Um agradecimento especial ao Engenheiro José Marques, por todo o auxílio prestado no desenvolvimento do projeto, por toda a compreensão e orientação fundamental para a realização de um bom trabalho. Agradeço também à Cidália Martins, por todos os ensinamentos e por toda a ajuda prestada no desenvolvimento do trabalho, e à Engenheira Daniela Borges, por todo o apoio, paciência e motivação ao longo de todo o estágio.

Agradeço a todos os colaboradores da Tintas 2000, em especial aos meus colegas do laboratório, por me terem acolhido e integrado tão bem desde o primeiro dia e por todo o apoio e disponibilidade que sempre demonstraram.

Quero deixar um enorme agradecimento à Doutora Simone Barreira Morais por toda a orientação e apoio prestado durante estes meses. Agradeço a disponibilidade demonstrada e todo o tempo despendido, apesar de agenda apertada.

Aos meus amigos, agradeço por toda a motivação, incentivo e compressão ao longo desta caminhada.

Por fim, deixo o maior agradecimento aos meus pais, porque sem eles, e sem o apoio, motivação e força que sempre me deram, nada disto seria possível.

Resumo

O principal objetivo deste trabalho consistiu no desenvolvimento de um esmalte aquoso direto à ferrugem. Pretendia-se um produto que convertesse a ferrugem pré-existente, fornecesse uma boa proteção anticorrosiva a longo prazo e que inibisse a ferrugem instantânea. Para efeitos de comparação, analisaram-se três produtos comercializados, dois esmaltes de base aquosa da concorrência e o esmalte de base solvente da Fábrica de Tintas 2000. O trabalho dividiu-se em duas partes: o estudo da influência de diferentes matérias-primas nos ensaios realizados, o que permitiu reajustar a formulação até obter o melhor ensaio, e a análise dos ensaios que se encontravam de acordo com as especificações definidas para o produto, nomeadamente a avaliação à corrosão, o brilho, o índice de amarelecimento e a aplicabilidade.

Na primeira parte do trabalho foi analisada a influência das diferentes matérias-primas presentes na formulação. Foram testados quatro grupos de matérias-primas cruciais para o desenvolvimento do esmalte: resinas, espessantes, dispersantes e aditivos específicos contra a corrosão. Desta forma, definiram-se as formulações a testar experimentalmente. Seguidamente, depois de fabricados os ensaios, à escala laboratorial, analisaram-se diversos parâmetros como a viscosidade, brancura e razão de contraste. Os ensaios que cumpriam as especificações definidas para o produto, passaram à segunda parte do trabalho na qual se avaliou o comportamento relativamente à corrosão e a aplicabilidade da tinta. Na segunda parte do trabalho, os ensaios analisados foram aplicados em chapas com ferrugem e colocados no exterior, onde foi avaliado o seu comportamento relativamente à corrosão. Para além disso, os mesmos ensaios foram aplicados em chapas sem ferrugem e estas foram colocadas na câmara de envelhecimento acelerado, onde se avaliou a degradação da película seca, nomeadamente a perda de brilho e o índice de amarelecimento. Nesta fase foi ainda analisada a aplicabilidade da tinta, tendo-se avaliado a lacagem, a facilidade de espalhamento e a espessura de camada debitada. Dos três ensaios analisados, A.2, B.4 e C.4, o esmalte A.2 foi o que apresentou uma melhor performance na conversão de ferrugem e proteção anticorrosiva. No entanto, este ensaio apresentou uma elevada degradação de película seca, nomeadamente um elevado índice de amarelecimento (1,5%) e perda de brilho (65,1%).

Tendo em conta os resultados obtidos, sugere-se a continuidade do trabalho com base na formulação utilizada no ensaio A.2, mas utilizando um aditivo anticorrosivo diferente, uma vez que se verificou que este causava a degradação da película seca.

Palavras-chave: Ferrugem, brilho, amarelecimento, anticorrosivo, corrosão, resinas acrílicas

Abstract

The main objective of this work was to develop a direct aqueous rust enamel. The product is intended to convert the pre-existing rust, provide long-term corrosion protection, and inhibit instant rust. For comparison purposes, three commercially available products, two aqueous base enamels of other companies, and the solvent-based enamel of the Fábrica de Tintas 2000, were analyzed. The work was divided in two parts: the study of the influence of the different raw materials in the tests performed, which allowed readjusting the formulation until the best one was obtained, and the analysis of the tests in accordance with the specifications defined for the product, such as the evaluation of corrosion, gloss, yellowing index, and applicability.

In the first part of the work, four groups of raw materials crucial to the development of the enamel were tested, namely resins, thickeners, dispersants, and specific anti-corrosion additives. In this way, the formulations to be experimentally tested were selected. Then, after performing the assays, on a laboratory scale, several parameters such as viscosity, whiteness and contrast ratio were analyzed. The assays that displayed an appropriate performance in accordance with the set specifications for the product were further evaluated regarding their corrosion behavior and applicability of the paint. In the second part of the study, the analyzed tests were applied to sheets with rust and placed outdoors, and subsequently their corrosion behavior was assessed. Furthermore, the same tests were applied to sheets without rust and placed in an accelerated aging chamber to evaluate the degradation of the dry film, namely the loss of brightness and the yellowing index. At this stage, the applicability of the paint was also analyzed by evaluating the lacquering, the ease of spreading, and the thickness of the debited layer. Of the three tests analyzed, A.2, B.4 and C.4, the enamel A.2 was the one that showed the best performance in rust conversion and anticorrosion protection. However, this trial showed a high dry film degradation, namely a high yellowing index (1,5%) and gloss loss (65,1%).

In view of the results obtained, it is suggested do continue the work, based on the formulation used in test A.2, but using a different anticorrosion additive, since it was found to cause dry film degradation.

Keywords: Rust, gloss, yellowing, anticorrosive, corrosion, acrylic resins

Índice

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vii
Índice de Figuras.....	x
Índice de Tabela.....	xi
1. Introdução.....	1
Tintas e revestimentos.....	2
1.1.1. Composição.....	3
1.1.2. Classificação.....	7
1.1.3. Processo de Fabrico.....	8
Corrosão.....	10
1.2.1. Mecanismos de Proteção.....	10
2. Esmalte aquoso direto à ferrugem.....	13
3. Metodologias aplicadas.....	17
Formulação Orientativa.....	17
Caraterização do produto a desenvolver.....	20
4. Resultados e Discussão.....	25
Formulações testadas.....	25
4.1.1. Resina A.....	25
4.1.2. Resina B.....	29
4.1.3. Resina C.....	32
Caraterização dos ensaios.....	38
4.1.4. Avaliação da corrosão.....	38
4.1.5. Brilho.....	42
4.1.6. Índice de Amarelecimento.....	44
4.1.7. Aplicabilidade.....	47
5. Conclusão e Sugestão de trabalhos futuros.....	51
Referências Bibliográficas.....	53
Anexos.....	55
Anexo A – Caraterísticas das Matérias-primas.....	55
Anexo B – Matérias-primas a testar/selecionar.....	56
Anexo C – índice de Amarelecimento.....	58

Índice de Figuras

Figura 1.1: Componentes de uma tinta (Nogueira, 2008).....	3
Figura 1.2: Representação do processo de fabrico de uma tinta.....	8
Figura 1.3: Processo de dispersão (Nogueira, 2008).....	9
Figura 1.4: Representação esquemática de um revestimento com pigmentos lamelares vs. revestimento com pigmentos nodulares (Mannari & Patel, 2015).....	11
Figura 3.1: Fluxograma representativo da metodologia geral do trabalho.	18
Figura 4.1: Esquema representativo dos ensaios efetuados com o esmalte C.2.	35
Figura 4.2: Esquema que contém aplicações do ensaio C.2: sem aditivos, com anticorrosivo 1, com antiflash-rust 2 e com conversor de ferrugem – com 1ª demão, 2ª demão e 7 dias de exposição no exterior.	36
Figura 4.3: Esquema que contém aplicações do ensaio C.2: ensaio sem aditivos com 1ª e 2ª demão, e ensaio com aditivos (fórmula completa) com 1ª e 2ª demão.	37
Figura 4.4: Resultados obtidos para provetes submetidos a um período de 1 mês de envelhecimento artificial acelerado.....	38
Figura 4.5: Resultados obtidos para provetes submetidos a um período de 1 mês de envelhecimento natural	40
Figura 4.6: Representação do índice de amarelecimento, em %, em função do tempo, em dias, para os três padrões de referência, concorrência A, B e padrão de base solvente, e para os três ensaios, A.2, B.4 e C.2.	44
Figura 4.7: Esquema representativo dos ensaios efetuados com o esmalte C.2.	46
Figura 4.8: Representação do índice de amarelecimento, em %, em função do tempo, em dias, o ensaio C.2: sem aditivos, com anticorrosivo 1, com <i>antiflash-rust</i> 2, com conversor de ferrugem e com fórmula completa.	46
Figura 4.9: Gráfico da viscosidade, em mPa.s, em função da taxa de corte, em s^{-1} , para as diversas fases representativas de um comportamento reológico de uma tinta (Cerqueira A. R., 2016).....	48
Figura 4.10: Representação da viscosidade, em Pa e em mPa.s, em função da tensão de corte, em s^{-1} , para os ensaios, A.2, B.4 e C.2, e para os padrões da concorrência, A e B.....	49

Índice de Tabela

Tabela 1.1: Tipos de aditivos e respectivas funções (Bieleman, 2000 & Koleske, 2012).....	7
Tabela 1.2: Principais tipos de tintas, respetivo teor em ligante e estrutura do filme [Adaptado de (Silva, 2017)].....	8
Tabela 2.1: Especificidade de cada aditivo pertencente à gama de conversores de ferrugem.	14
Tabela 2.2: Características pretendidas para o esmalte desenvolvido.....	15
Tabela 3.1: Formulação orientativa de um esmalte aquoso direto à ferrugem.	17
Tabela 4.1: Formulações utilizadas no fabrico dos ensaios realizados com a resina A.	26
Tabela 4.2: Caracterização dos ensaios realizados com a resina A.	28
Tabela 4.3: Formulações utilizadas no fabrico dos ensaios realizados com a resina B.	30
Tabela 4.4: Caracterização dos ensaios realizados com a resina B.	32
Tabela 4.5: Formulações utilizadas no fabrico dos ensaios realizados com a resina C.	33
Tabela 4.6: Caracterização dos ensaios realizados com a resina C.	34
Tabela 4.7: Classificação (0-5) dos ensaios consoante o comportamento contra a corrosão, em envelhecimento natural, em que 0 representa o melhor comportamento (sem ferrugem visível) e 5 representa o pior comportamento possível (maior parte da superfície do provete contém ferrugem).....	41
Tabela 4.8: Valores de brilho, em UB, dos vários ensaios antes (0 dias) da exposição na câmara de envelhecimento acelerado e depois de 30 dias de exposição, e respetiva perda de brilho, em %.....	42
Tabela 4.9: Valores de brilho, em UB, do ensaio C.2 antes de ser exposto ao envelhecimento na câmara de envelhecimento acelerado (0 dias) e 30 dias depois da exposição, e respetivas perdas de brilho, em %.....	43
Tabela A 1: Propriedades típicas das três resinas testadas no fabrico do esmalte aquoso direto à ferrugem.	55
Tabela A 2: Propriedades típicas dos quatro espessantes testados no fabrico do esmalte aquoso direto à ferrugem.	55
Tabela A 3: Propriedades típicas dos quatro dispersantes testados no fabrico do esmalte aquoso direto à ferrugem.	55
Tabela B 1: Formulações utilizadas no fabrico do esmalte aquoso direto à ferrugem para os vários ensaios.	56
Tabela B 2: Caracterização de todos os ensaios realizados.	57
Tabela C 1: Valores de índice de amarelecimento, em %, dos ensaios e padrões, para os vários dias de exposição na câmara de envelhecimento acelerado QUV.	58
Tabela C 2: Valores de índice de amarelecimento, em %, do ensaio C,2, para os vários dias de exposição na câmara de envelhecimento acelerado QUV.	59

Lista de abreviaturas e siglas

UB – Unidades de Brilho

Br – Brancura

RC – Razão de Contraste

μ - micrómetros

COVs – Compostos Orgânicos Voláteis

UV – Ultravioletas

TMFF – Temperatura mínima de formação de filme

PVC – Concentração de pigmento em volume

CPVC – Concentração crítica de pigmento em volume

KU – *Krebs-Units*

1. Introdução

O estágio foi realizado no âmbito da unidade curricular de Dissertação/Estágio (DISEST) do Mestrado em Engenharia Química, do ramo de Qualidade, pelo Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP).

A dissertação foi desenvolvida na Fábrica de Tintas 2000, S.A, sediada na Maia. O Grupo Tintas 2000 é constituído por um conjunto de cinco empresas: a Fábrica de Tintas 2000 S.A., a Tintas Marilina S.A., a empresa Ambrósio & Filha, Lda, a Norticor, Sociedade Comercial de Tintas, Lda e a Mais Mil (Tintas 2000 S.A., 2022).

Inicialmente, em novembro de 1980, foi fundada a Fábrica de Tintas 2000 S.A. na Zona Industrial da Maia. Esta empresa produz e comercializa uma gama de produtos especializados para a Construção Civil, Indústria de Mobiliário e Metalomecânica (Tintas 2000 S.A., 2022).

Mais tarde, em março de 1994, foi fundada a empresa associada Ambrósio & Filha, focada na comercialização de produtos e assistência técnica à indústria de mobiliário (Tintas 2000 S.A., 2022).

Em 2006, A Fábrica de Tintas 2000 comprou 100% do capital social da Tintas Marilina. Foi com esta empresa que o Sr. António Ambrósio deu início à sua atividade profissional no ramo das tintas e vernizes, nascendo o Grupo Tintas 2000 (Tintas 2000 S.A., 2022).

Por fim, em junho de 2017, o Grupo Tintas 2000 adquiriu a Norticor. Esta empresa, fundada em 1984, comercializa uma gama de produtos que visam o acabamento em peças de madeira (Tintas 2000 S.A., 2022).

Em relação ao Sistema de Gestão da Qualidade, a empresa é certificada pela ISO 9001:2015 (Tintas 2000 S.A., 2022).

No que concerne à responsabilidade ambiental, a Fábrica de Tintas 2000 segue uma política de prevenção da poluição, com o intuito de minimizar os impactes ambientais gerados pela produção de tintas, vernizes e diluentes. Deste modo, a empresa garante o cumprimento dos requisitos legais, procura fazer uma boa gestão dos resíduos produzidos, valorizando-os quando é possível, controla o consumo de água e águas residuais industriais (Tintas 2000 S.A., 2022).

Nos últimos 10 anos, o volume de negócios da Fábrica de Tintas 2000 cresceu mais de 85%, e, atualmente o Grupo Tintas 2000 possui 35 lojas próprias que estão espalhadas por todo o país (Tintas 2000 S.A., 2022).

O principal objetivo deste trabalho consiste no desenvolvimento de um esmalte de base aquosa para aplicação direta e sem tratamento prévio, sobre superfícies com oxidação, ou seja, superfícies que desenvolvem ferrugem. Para além disso, pretende-se que seja efetuado um estudo comparativo do esmalte formulado e desenvolvido com produtos concorrentes existentes no mercado e com o esmalte direto à ferrugem de base solvente comercializado pela empresa.

Tintas e revestimentos

Desde há muitos anos, os revestimentos e as tintas são utilizados com o objetivo principal de decorar e proteger superfícies. No entanto, surgiu a necessidade de proteger os materiais do fenómeno da corrosão. Desta forma, começou-se a desenvolver produtos que pudessem proteger os metais, surgindo, assim, as tintas anticorrosivas.

Um revestimento é, definido pela norma NP EN ISO 4618, uma “cobertura aplicada a uma superfície, designada por substrato, tendo funções decorativas e/ou protetoras” (ISO 4618: Paints and Varnishes - Terms and Definitions, 2016).

Uma tinta, de acordo com a norma NP EN ISO 4618, é definida como “um produto de pintura pigmentado que, quando aplicado sobre um substrato, forma uma película opaca que tem propriedades protetoras, decorativas ou técnicas específicas” (ISO 4618: Paints and Varnishes - Terms and Definitions, 2016).

Um esmalte, segundo a norma NP EN ISO 4618, é um “acabamento que dá origem a uma película de aspeto mais ou menos brilhante e caracterizado por uma boa lacagem” (ISO 4618: Paints and Varnishes - Terms and Definitions, 2016).

Na presente dissertação, foram estudados as tintas e os esmaltes, tendo estes últimos sido o foco do estudo, uma vez que se trabalhou no desenvolvimento de um esmalte aquoso direto à ferrugem, sem tratamento prévio.

1.1.1. Composição

Uma tinta é constituída por diversos componentes, que interagem quer fisicamente quer quimicamente entre si (Nogueira, 2008). No esquema representado na Figura 1.1 é possível observar os seus vários constituintes.

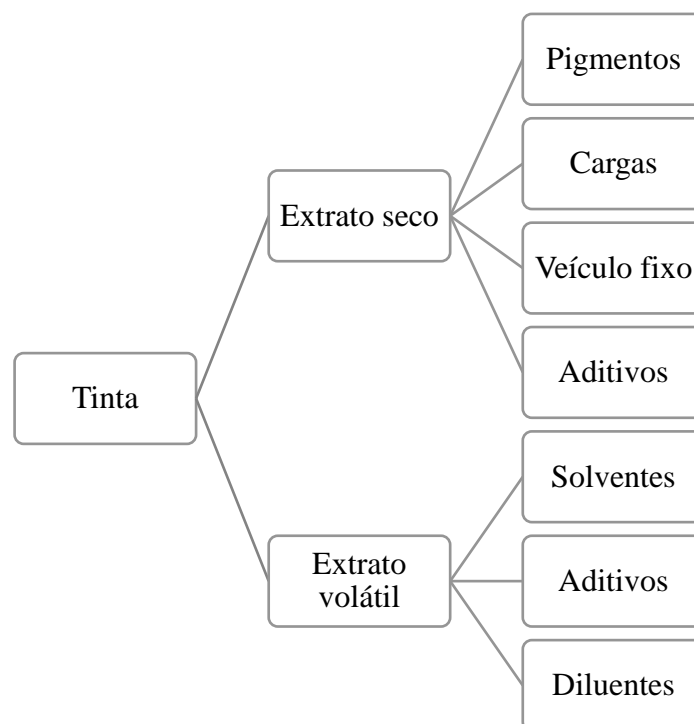


Figura 1.1: Componentes de uma tinta (Nogueira, 2008)

a) Ligante

O ligante, segundo a norma NP EN ISO 4618, é definido como a “parte não volátil” de uma tinta. Este é constituído por uma ou mais resinas e é o agente responsável pela formação da película da tinta, assegurando a coesão dos pigmentos e das cargas ao substrato. O ligante é também o componente mais influente dos revestimentos, uma vez que a resina utilizada determina algumas características da película seca, como a aderência, a dureza, a resistência química, entre outras (Brock, Groteklaes, & Mischke, 2010; Mannari & Patel, 2015).

A escolha adequada da resina a utilizar na formulação é de extrema importância, uma vez que esta controla grande parte das propriedades físicas, químicas e mecânicas da tinta (Mannari & Patel, 2015).

As resinas podem ser classificadas em naturais, artificiais e sintéticas (Mannari & Patel, 2015).

As resinas mais utilizadas no fabrico de tintas são: alquídicas, epóxi, poliuretano e acrílicas. No entanto, os ligantes normalmente utilizados no fabrico de esmaltes aquosos são acrílicos e alquídicos, sendo que na realização deste trabalho foram apenas utilizados ligantes acrílicos (Cerqueira S. I., 2018).

Os ligantes acrílicos são resinas sintéticas que resultam da polimerização e/ou da copolimerização dos monómeros acrílicos ou metacrílicos. Estas resinas conferem resistência à abrasão e resistência química, dureza e resistência às intempéries. Para além disto, conseguem reter mais brilho, quando comparadas com as resinas alquídicas. As resinas acrílicas podem ser classificadas, segundo o processo de secagem: termoplásticas, se endurecem apenas pela evaporação do solvente, ou termoendurecíveis, se contém grupos funcionais que reagem com outros materiais funcionais, formando uma rede abundante de ligações cruzadas (Talbert, 2008 & Koleske, 2012).

b) Pigmentos

Os pigmentos, de acordo com a norma NP EN ISO 4618, são “materiais corantes, normalmente sob a forma de partículas finas, que são praticamente insolúveis no meio da suspensão, e que são utilizados devido às suas propriedades óticas, protetoras e/ou decorativas”. Para além de conferirem cor e opacidade à tinta, conferem outras características importantes como a resistência à luz, o brilho, a durabilidade e resistência à intempérie. Uma outra função importante que os pigmentos possuem é a prevenção anticorrosiva (Brock, Groteklaes, & Mischke, 2010).

As características dos pigmentos devem-se à combinação de dois efeitos óticos, a difração e a absorção da luz. A cor que um pigmento fornece à tinta resulta da absorção da luz, enquanto a opacidade é determinada pela difração da luz (Koleske, 2012).

Quimicamente, os pigmentos dividem-se em orgânicos e inorgânicos. Podem também classificar-se em pigmentos naturais ou sintéticos, dependendo do processo de obtenção (Mannari & Patel, 2015).

O dióxido de titânio (TiO_2) é o pigmento branco mais utilizado no fabrico das tintas, uma vez que não é tóxico, possui um elevado índice de refração, elevado brilho e brancura (Koleske, 2012).

c) Cargas

Uma carga, de acordo com a norma NP EN ISO 4618:2016, é definida como “um material sob a forma de grânulos ou pó, insolúvel no meio em que é aplicado, e é utilizado para modificar ou influenciar determinadas propriedades físicas”. Estas substâncias têm a função de conferir enchimento à tinta de uma forma mais económica, uma vez que as cargas são de baixo custo, comparativamente com os restantes componentes de uma tinta. Podem ainda melhorar a resistência ao impacto, a permeabilidade, a adesão do filme e as propriedades reológicas da tinta (Goldshmidt & Streitberger, 2007).

As cargas também são designadas por pigmentos auxiliares, mas distinguem-se dos pigmentos por terem um índice de refração menor que 1,7. Estas possuem um fraco poder de opacidade, por terem um baixo índice de refração (Mannari & Patel, 2015).

No fabrico da tinta, as cargas mais utilizadas são o carbonato de cálcio, o sulfato de bário, o sulfato de cálcio e os silicatos (Strivens & Lambourne, 1999). Aqui é possível destacar-se o talco e o caulino (silicatos), uma vez que possuem partículas de forma lamelar, fornecendo boas propriedades anticorrosivas à tinta. Isto acontece porque as partículas formam uma barreira contra a entrada da água, retardando a corrosão do revestimento (Goldshmidt & Streitberger, 2007).

d) Solventes e Diluentes

Segundo a norma NP EN ISO 4618:2016, um solvente é definido como um “líquido simples ou mistura de líquidos, volátil sob determinadas condições de secagem, e no qual o ligante é solúvel”. Os solventes, para além de serem utilizados com o objetivo de dissolver o ligante, têm ainda a capacidade de influenciar a aplicação da tinta, a aparência, as propriedades físicas e a durabilidade do revestimento (Koleske, 2012).

Os solventes mais utilizados são a água, no caso das tintas de base aquosa, e os solventes orgânicos, no caso das tintas de base solvente (Mannari & Patel, 2015).

Algumas tintas de base aquosa podem ainda conter até 15% de co-solventes orgânicos, com o intuito de assegurar a formação do filme (Stoye & Freitag, 1998).

Relativamente às tintas de base solvente, os solventes dividem-se em dois grupos: os hidrocarbonetos e os oxigenados. Os hidrocarbonetos são compostos derivados do petróleo, cujas moléculas são compostas por átomos de hidrogénio e de carbono, onde se destacam os compostos alifáticos e os aromáticos. Os solventes oxigenados são compostos que contém moléculas constituídas por átomos de oxigénio, carbono e hidrogénio, em que as substâncias mais utilizadas são álcoois, cetonas, ésteres e ésteres glicólicos (Koleske, 2012).

De acordo com a definição presente na norma NP EN ISO 4618:2016, um diluente é “um líquido volátil, simples ou em mistura que, sem ser solvente, pode ser usado em conjunto com o solvente sem causar qualquer efeito indesejável”. Deste modo, o diluente é adicionado à tinta, durante o processo de fabrico ou no momento de aplicação, com o objetivo de tornar a tinta menos viscosa, facilitando a aplicação da mesma. Em contrapartida, é necessário ter atenção à quantidade de diluente que se adiciona, uma vez que se for ultrapassada o limite de diluente que é tolerado pelo ligante presente no revestimento, a resina pode gelificar ou precipitar (Koleske, 2012).

Depois de aplicar a tinta, o solvente evapora-se, formando uma superfície, denominada película seca, que deve ser lisa, uniforme e sem imperfeições (Marrion, 2004).

Quando um solvente é muito volátil a secagem ocorre de uma forma rápida, e, conseqüentemente, forma uma película de tinta que não fica uniformemente nivelada, provocando falta de aderência entre a tinta e a superfície que se pretende pintar. Pelo contrário, quando o solvente é pouco volátil, a secagem ocorre de uma forma lenta, o que pode originar escorridos da tinta, quando esta é aplicada em superfícies verticais, não cobrindo a mesma de forma adequada (Mannari & Patel, 2015).

e) Aditivos

De acordo com a norma NP EN ISO 4618, um aditivo é definido como “qualquer substância adicionada em pequenas quantidades a um produto de pintura, para melhorar ou modificar uma ou mais propriedades” (ISO 4618: Paints and Varnishes - Terms and Definitions, 2016). São

compostos adicionados com o intuito de conferirem determinadas propriedades, sejam estas físicas ou químicas. Têm a função de facilitar o fabrico, melhorar a estabilidade da tinta quando esta se encontra armazenada e ainda de facilitar a aplicação da mesma na superfície pretendida. Estes compostos devem ser escolhidos consoante a função que vão desempenhar na tinta, e as quantidades a adicionar devem ser cuidadosamente selecionadas, de forma a evitar efeitos indesejados na película seca (Mannari & Patel, 2015). Alguns dos aditivos e as respetivas funções podem ser observados na Tabela 2.1.

Tabela 1.1: Tipos de aditivos e respetivas funções (Bieleman, 2000 & Koleske, 2012).

Aditivo	Função
Anti-espuma	Evita a formação de espuma e promove a libertação de ar da película durante o período de secagem.
Bactericidas	Evita o efeito da degradação por bactérias.
Biocidas	Previne o crescimento de microrganismos.
Coalescentes	Reduz a temperatura mínima de formação do filme (TMFF) das tintas aquosas.
Dispersantes	Facilita a dispersão dos produtos em pó.
Espessantes	Aferição das propriedades reológicas de uma tinta, provocando um aumento da viscosidade.
Estabilizadores de luz	Estabiliza a luz que incide na película, evitando a degradação do revestimento
Inibidores de corrosão	Previne a corrosão de um metal.
Molhantes	Diminui a tensão superficial entre a fase sólida e a fase líquida.

1.1.2. Classificação

As tintas podem ser classificadas de diversas formas, uma vez que existe uma enorme variedade de produtos de pintura, com diferentes aplicações. Estas podem ser classificadas com base na natureza do solvente utilizado, com base na natureza do ligante ou com base na aplicação pretendida. Por norma, a classificação mais utilizada é a classificação baseada na natureza do ligante utilizado.

Desenvolvimento de um Esmalte Aquoso direto à Ferrugem

Em seguida, na Tabela 1.2, apresentam-se os diferentes tipos de tintas, o seu teor em ligante e a estrutura do filme (Silva, 2017).

Tabela 1.2: Principais tipos de tintas, respetivo teor em ligante e estrutura do filme [Adaptado de (Silva, 2017)]

Tipo de Tinta	Teor em Ligante	Estrutura do filme
Tinta Interior Mate	Ligante: 8-16% PVC: 70-85%	Mate, poroso, com elevado teor em cargas
Tinta Acetinada	Ligante: 40-55% PVC: 25-40%	Fechado, cargas finas
Tinta Exterior	Ligante: 30-45% PVC: 35-50%	Fechado, cargas lamelares
Esmalte	Ligante: 60-80% PVC: 15-20%	Fechado, pigmentos/cargas muito finos, brilho elevado
Verniz	Ligante: 95-100% PVC: 0%	Fechado, transparente, não pigmentado
Primário	Ligante: 95-100% PVC: 0%	Filme sem pigmento

1.1.3. Processo de Fabrico

O processo de fabrico de uma tinta consiste em seis etapas e estas estão representados no esquema da Figura 1.2.

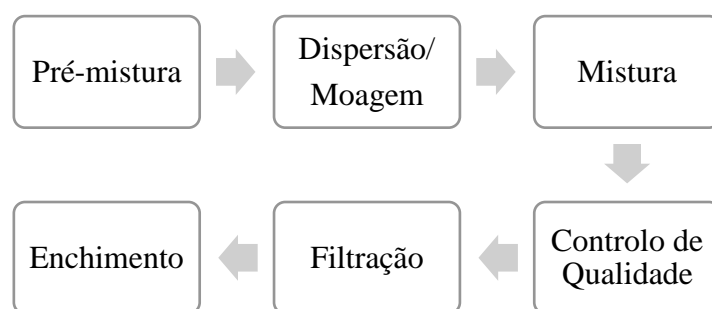


Figura 1.2: Representação do processo de fabrico de uma tinta.

Na pré-mistura adicionam-se os aditivos e os solventes à resina. De seguida, adicionam-se os pigmentos e as cargas, formando a “pasta de moagem”.

Desenvolvimento de um Esmalte Aquoso direto à Ferrugem

Na segunda etapa, dispersão/moagem, dispersam-se os pigmentos, sendo esta a etapa mais importante do fabrico de uma tinta. Esta etapa divide-se em três fases: desintegração, dispersão e molhagem. Os pigmentos são adicionados em forma de pó com tamanho das partículas compreendido entre 0,5 e 3 μm , no entanto o tamanho das partículas pode atingir até 40 μm , devido à aglomeração entre as partículas primárias. Assim, para desfazer as partículas primárias com o objetivo de fazê-las atingir o diâmetro de partícula mais conveniente para o processo, dá-se a fase da desintegração. Posteriormente, ocorre a fase da dispersão, onde se dividem as partículas em pequenos agregados. Nesta fase deve ser removido todo o ar que se encontra no interior dos agregados, com o auxílio da agitação. Finalmente, passa-se à fase da molhagem, onde as partículas são envolvidos pelo veículo (Borges, 2020).



Figura 1.3: Processo de dispersão (Nogueira, 2008)

Na etapa da mistura, adicionam-se as restantes matérias-primas, sempre com recurso à agitação, com o objetivo de obter o produto final. Podem ser adicionados aditivos, resina ou solvente, para ajustar a viscosidade do produto até obter o valor pretendido (Borges, 2020).

Posteriormente, depois de fabricado o produto, retira-se uma amostra de tinta e submete-se a mesma a um controlo de qualidade, onde se controlam vários parâmetros, comparando o valor obtido em cada parâmetro com o valor do padrão do respetivo produto. Depois de avaliados os parâmetros definidos para um determinado produto, este pode ser aprovado se os valores estiverem conformes, passando assim para a próxima etapa. No caso de os valores dos parâmetros não serem conformes, o produto é corrigido até cumprir todas as especificações pré-estabelecidas (Borges, 2020).

Caso o produto tenha sido aprovado na etapa do controlo de qualidade, este passa para a fase da filtração, onde se removem partículas de grandes dimensões que podem ser provenientes dos equipamentos e das tubagens onde é fabricado (Borges, 2020).

Depois da filtração, é efetuado o enchimento do produto fabricado nos respectivos recipientes. Finalmente, depois de efetuadas todas as etapas referidas, o produto está pronto para ser distribuído (Borges, 2020).

Corrosão

A corrosão é um fenómeno que ocorre espontaneamente na natureza e que tem várias implicações a nível global, nomeadamente ao nível da poluição e dos custos, uma vez que obriga à substituição do material corroído. Por este motivo, existem métodos de prevenir a corrosão, sendo esta prevenção muito benéfica, não só na redução de custos como também para a segurança das infraestruturas. Assim, decidiu-se desenvolver um esmalte direto à ferrugem, com o objetivo de converter a ferrugem já existente na superfície, e, depois de aplicado, ter a capacidade de conferir proteção ao substrato. O grande desafio no desenvolvimento do esmalte é o facto de se pretender um esmalte direto à ferrugem de base aquosa.

1.2.1. Mecanismos de Proteção

A corrosão, como já foi referido anteriormente, constitui um grande problema, uma vez que provoca a deterioração dos metais, obrigando, assim, à substituição do material corroído, originando elevados custos. Desta forma, a proteção recorrendo a tintas é a forma mais comum de proteger superfícies, sendo que existem três mecanismos diferentes de proteção para evitar a corrosão (Nogueira, 2008).

a) Proteção Anódica

A proteção anódica, ou passivação, permite, através da aplicação de uma corrente externa anódica, isolar a superfície do metal através de uma barreira física, impedindo que ocorra uma transição de eletrões para o eletrólito (Sander, Kirmaier, Manea, Shchukin, & Skorb, 2010).

b) Proteção Catódica

A proteção catódica é utilizada para proteger o metal, como o aço. Este mecanismo coloca o metal que pretendemos proteger da corrosão em contacto com um outro metal que possui um potencial de redução menor. Esta proteção pode ser efetuada de duas maneiras distintas: proteção catódica por corrente imposta ou por ânodos de sacrifício. A proteção por corrente

imposta tem por base um fornecimento de corrente elétrica, enquanto na proteção por ânodos de sacrifício liga-se um metal (ânodo de sacrifício) ao metal que se pretende proteger, desta forma o ânodo é o primeiro a sofrer corrosão por ter um potencial de oxidação maior.

c) Efeito barreira

O efeito barreira tem o objetivo de impedir o acesso de oxigênio ao cátodo, mantendo a velocidade de corrosão baixa. Este método de proteção é efetuado com recurso a pigmentos lamelares. Estes atuam com o objetivo de impedir a difusão da humidade e do oxigênio, aumentando, desta forma, a distância de difusão entre a superfície da película e a superfície metálica (Nogueira, 2008). Na Figura 1.4 é possível observar a representação esquemática do efeito barreira efetuado por partículas lamelares em comparação com a proteção fornecida sem pigmentos lamelares.

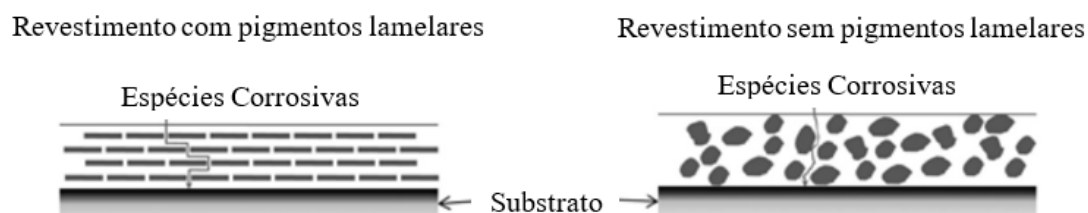


Figura 1.4: Representação esquemática de um revestimento com pigmentos lamelares vs. revestimento com pigmentos nodulares (Mannari & Patel, 2015)

Assim, verifica-se que quando se aplica uma tinta, com pigmentos lamelares numa superfície, as lamelas organizam-se de uma forma paralela à mesma formando uma parede de partículas e limitando a permeabilidade da película de tinta, o que protege o substrato metálico da humidade e dos poluentes. Portanto, os pigmentos lamelares conseguem dificultar a chegada de água e de oxigênio ao substrato metálico, contrariamente aos pigmentos granulares, como se observa na Figura 1.4 (Nogueira, 2008 & Sander, Kirmaier, Manea, Shchukin, & Skorb, 2010).

2. Esmalte aquoso direto à ferrugem

Um esmalte aquoso direto à ferrugem é normalmente mais utilizado em produtos de exterior para proteção de substratos metálicos que apresentem oxidação, sem necessidade de existir um pré-tratamento das superfícies. O grande problema na formulação do esmalte pretendido é o facto de este ser de base aquosa, uma vez que a resina possui água na sua constituição, o que, por consequência, leva à formação de ferrugem instantânea - *flash rusting* - ligeira sobre a superfície do aço, logo após a aplicação.

Desta forma, um esmalte aquoso direto à ferrugem deve possuir duas propriedades essenciais: a conversão da ferrugem existente no substrato metálico e a proteção do mesmo substrato contra a ferrugem que se possa formar após a aplicação do esmalte.

Os aditivos conversores de ferrugem utilizados no fabrico do esmalte aquoso têm a função de converter a ferrugem que está depositada sobre uma determinada superfície, pela aplicação direta do produto. Desta forma, depois de aplicado o esmalte, é formada uma camada de passivação entre a superfície e a camada de esmalte aplicada, bloqueando a ferrugem. Esta gama de aditivos, quando utilizada no fabrico de tintas aquosas, confere algumas características, tais como:

- Prevenir que a ferrugem existente migre através da camada de tinta;
- Preservar a cor do revestimento;
- Conferir um elevado desempenho mesmo quando não são efetuados pré-tratamentos para desenferujar a superfície;
- Poder ser utilizada em superfícies não enferrujadas, sem comprometer o bom desempenho;
- Serem aditivos seguros e ecológicos;
- Serem solúveis em água e compatíveis com a maioria das resinas de base aquosa.

Estes aditivos são apenas conversores de ferrugem, não podendo ser considerados como agentes antiferrugem nem anticorrosivos. No entanto, para conseguir obter um elevado desempenho, é possível combinar os conversores de ferrugem com aditivos antiferrugem – *antiflash-rust* – e anticorrosivos, com o intuito de otimizar o desempenho dos conversores de ferrugem da tinta. Para além disto, para melhorar a conversão de ferrugem podem ainda ser adicionados aditivos molhantes, promovendo a redução da tensão superficial entre a tinta e o substrato. Desta forma, a tinta consegue molhar bem a ferrugem presente no substrato, penetrando nos poros intersticiais da mesma, convertendo toda a ferrugem existente em óxidos metálicos. Caso

contrário, se a tinta apenas molhar a superfície do substrato, poderá persistir alguma ferrugem ativa.

Esta gama comercial de conversores de ferrugem possui quatro aditivos com diferentes características, consoante a finalidade pretendida, representados na Tabela 2.1. O aditivo desta gama mais adequado para o produto a desenvolver é o conversor de ferrugem 1, sendo, desta forma, este o aditivo que vai ser utilizado no esmalte. Estes aditivos, como referido anteriormente, convertem a ferrugem já existente num substrato. No entanto, para evitar que se volte a formar ferrugem, podem ser adicionados pigmentos anticorrosivos ou cargas lamelares, conferindo, assim, proteção ao substrato.

Tabela 2.1: Especificidade de cada aditivo pertencente à gama de conversores de ferrugem.

Conversor de Ferrugem	Especificidade
1	Elevada resistência à água Ideal para revestimentos Direto ao Metal (DTM)
2	Boa compatibilidade em revestimentos incolores
3	Maioritariamente usado para primários
4	Ideal para revestimentos de óxido de ferro

As tintas de base aquosa têm um baixo conteúdo em solventes, sendo assim uma mais-valia face aos produtos de base solvente. Contudo, as tintas aquosas possuem algumas desvantagens, como má molhagem, problemas de espuma, necessidade de proteção bacteriológica, má aderência a tintas velhas, baixa resistência ao *flash rusting* e sensibilidade da película seca (Nogueira, 2008). Deste modo, para além de adicionar o aditivo conversor de ferrugem, é necessário utilizar outros aditivos para otimizar o desempenho do esmalte, como um anti-espuma, bactericidas, coalescentes, entre outros.

O produto a desenvolver é um esmalte anticorrosivo aquoso, conversor de ferrugem, à base de uma resina acrílica, para metais leves e ferrosos. Pretende-se que funcione como primário e acabamento em pinturas novas, repinturas ou superfícies com ferrugem. No entanto, para além da produção de um esmalte aquoso direto à ferrugem, é necessário controlar os ensaios fabricados, de modo a perceber se as características do esmalte estão de acordo com as propriedades padrão pretendidas que foram definidas antes de iniciar o trabalho (Tabela 2.2).

Desenvolvimento de um Esmalte Aquoso direto à Ferrugem

As especificações apresentadas na Tabela foram definidas com base em produtos existentes no mercado e que são comercializados pela concorrência para poder dar resposta às necessidades dos clientes da empresa.

Tabela 2.2: Características pretendidas para o esmalte desenvolvido.

Caraterística	Especificação
Massa volúmica (kg/L)	$1,25 \pm 0,05$
Viscosidade (KU)	120 ± 5
Moagem	5 - 6
Brancura (%)	87 ± 5
Razão de contraste (%)	95 ± 5
Brilho (UB)	30 ± 5
COV	Máximo de 140 g/L

3. Metodologias aplicadas

Ao longo do trabalho foi efetuado um estudo para compreender quais as matérias-primas e qual a percentagem mássica necessária de cada uma para que o produto final pretendido cumprisse o objetivo definido.

Formulação Orientativa

Com o intuito de dar início ao desenvolvimento do produto, foi feito um trabalho de investigação de possíveis fórmulas orientativas e sobre matérias-primas a utilizar. Na Tabela 3.1 encontra-se presente a fórmula orientativa que serviu como base ao início deste trabalho, cedida por um fornecedor da empresa.

Tabela 3.1: Formulação orientativa de um esmalte aquoso direto à ferrugem.

Matéria-prima	Quantidade (%)
Água	8,88
Dispersante A	1,46
Agente neutralizante	0,25
Anti-espuma	0,27
Coalescente	1,83
Carga 1	18,27
Carga 2	7,31
Anticorrosivo 1	2,47
Resina 1	54,81
Molhante 1	0,30
Espessante 1	0,55
Espessante 2	0,27
Co-solvente	1,83
<i>Antiflash-rust 1</i>	1,00
Conversor de ferrugem	0,50
Total	100,00

Após a análise da formulação orientativa e das matérias-primas, foi feita uma comparação entre as matérias-primas mencionadas na fórmula e as que são utilizadas noutros produtos

Desenvolvimento de um Esmalte Aquoso direto à Ferrugem

comercializados pela empresa, com a finalidade de verificar a existência de alguma matéria-prima cujo desempenho fosse semelhantes às sugeridas, evitando a compra de novos materiais.

Na Figura 3.1 encontra-se representada a metodologia geral do trabalho, para permitir uma melhor compreensão do projeto.

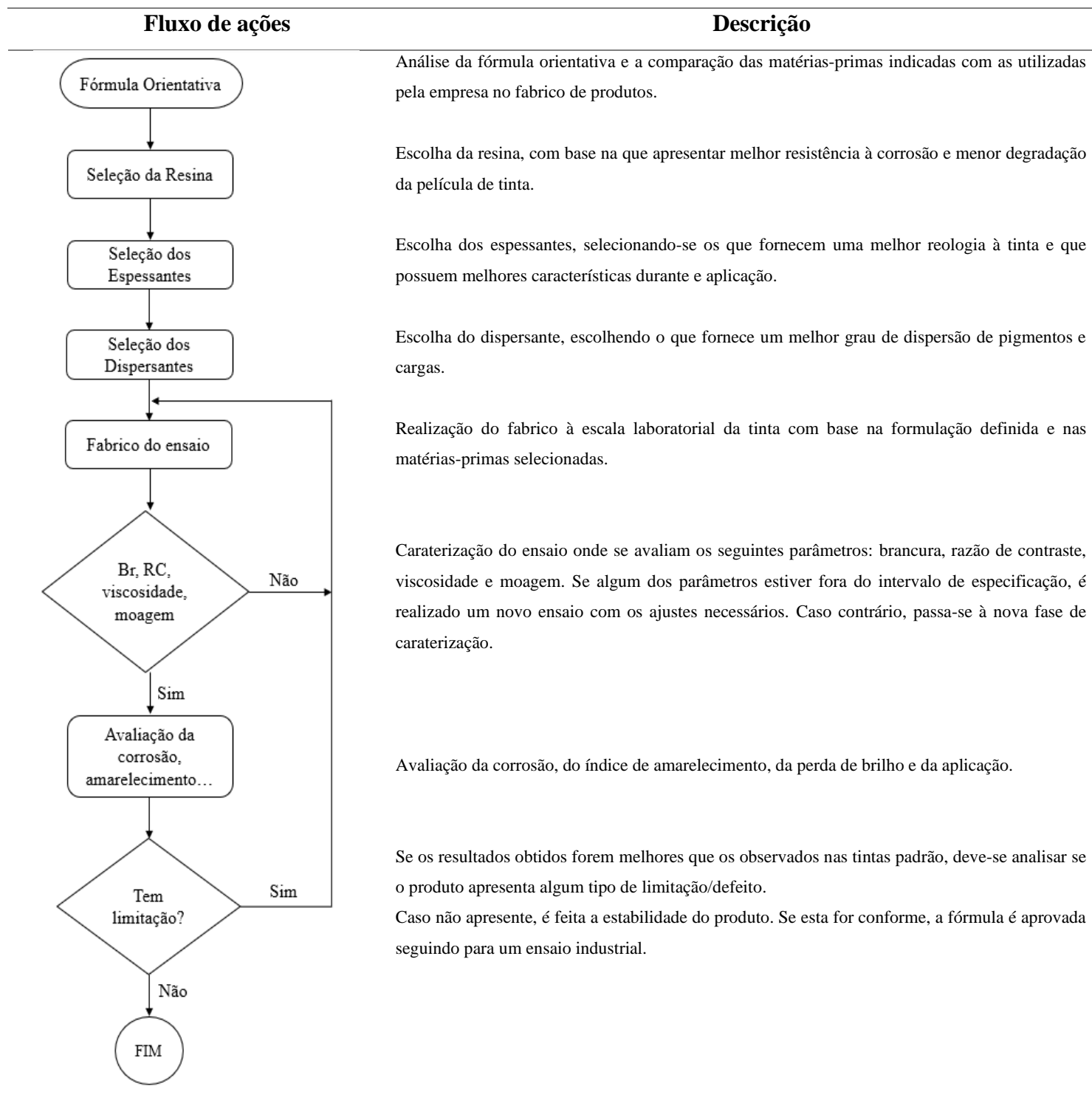


Figura 3.1: Fluxograma representativo da metodologia geral do trabalho.

Com base na análise do fluxograma, é de notar que o trabalho desenvolvido se focou na seleção de três grupos de matérias-primas cruciais com funções distintas: a resina, os espessantes e o dispersante. No Anexo A estão representadas algumas características das matérias-primas testadas.

a) Seleção da Resina

- A resina A é a aconselhada pela fórmula orientativa apresentada e é uma dispersão acrílica que confere uma boa resistência contra a corrosão, que é o objetivo deste esmalte, para além de conferir uma boa resistência à abrasão e intemperie, características ideais para aplicações no exterior.
- A resina B é um copolímero acrílico, que possui um elevado desempenho para ensaios em interior e em exterior, demonstrando uma boa durabilidade no exterior. Para além disto, possui ainda uma excelente adesão e uma boa resistência à água e ao ataque químico. Esta resina necessita de uma baixa quantidade de coalescente, sendo, desta forma, uma boa opção para fabricos de tintas aquosas, uma vez que não se utiliza uma quantidade elevada de solvente.
- A resina C é uma dispersão aquosa hidrofóbica de um copolímero acrílico. Esta é adequada para tintas de exterior, uma vez que confere uma elevada durabilidade em exterior, uma excelente aderência e não provoca o amarelecimento da película seca.

b) Seleção dos Espessantes

- Os espessantes A e B são os compostos recomendados pela fórmula orientativa, sendo ambos espessantes de poliuretano não iónicos, mas com finalidades diferentes. O primeiro fornece uma boa resistência aos salpicos aquando da aplicação, atuando com o objetivo de conferir um comportamento newtoniano à tinta, enquanto o segundo proporciona uma elevada resistência aos escorridos, fornecendo um comportamento fortemente pseudoplástico.
- Os espessantes C e D são também compostos de poliuretano associativos. O espessante C mantém a viscosidade a uma taxa de cisalhamento elevada durante a aplicação, o que confere à tinta um comportamento newtoniano. O espessante D é utilizado para aumentar a viscosidade numa taxa de cisalhamento médio, conferindo um comportamento pseudoplástico à tinta, ajudando a reduzir os salpicos durante a aplicação e fornecendo um bom nivelamento, graças a uma maior espessura de camada.
- Os espessantes E e F são compostos de poliuretano, em que o primeiro é utilizado com o intuito de fornecer boas propriedades de lacagem e uma excelente resistência aos

salpicos, conferindo um comportamento newtoniano, enquanto o espessante F possui uma elevada resistência aos escorridos, fornecendo à tinta um comportamento fortemente pseudoplástico.

c) Seleção do Dispersante

- O dispersante A é o composto aconselhado pela fórmula orientativa e é uma solução de elevada massa molecular com caracter não iónico.
- O dispersante B é um copolímero de anidrido maleico com um excelente comportamento em revestimentos à base de resinas acrílicas. Este composto fornece algumas características à tinta, como um elevado brilho e poder de cobertura. Para além de uma boa capacidade de dispersão, também oferece propriedades ao filme de película seca e é muito utilizado quando se pretendem obter revestimentos com resistência à corrosão.
- O dispersante C é um composto de elevado peso molecular que atua como agente dispersante de pigmentos orgânicos e inorgânicos em formulações aquosas. Promove ainda outras características importantes, como a melhoria da força corante e brilho.
- O dispersante D é uma solução aquosa de um copolímero acrílico para dispersão de pigmentos inorgânicos. É um composto utilizado para revestimentos aquosos de baixa viscosidade.

Caraterização do produto a desenvolver

A determinação das características mencionadas na Tabela 2.2 foram determinadas a partir dos procedimentos de ensaios que serão descritos em seguida.

a) Massa Volúmica

Para determinar a massa volúmica de uma tinta recorre-se a um picnómetro de aço inoxidável com capacidade para 100 mL de tinta, segundo a norma NP EN ISO 2811-1:2018. A determinação da massa volúmica é efetuada a uma temperatura de (20 ± 1) °C. Inicialmente pesa-se o picnómetro e tara-se a balança. Em seguida, transfere-se a tinta a analisar para o picnómetro, tendo o devido cuidado para evitar a formação de bolhas de ar. Depois coloca-se a tampa no picnómetro, tendo o cuidado de verificar que a tinta é visível no orifício da tampa, garantindo assim que o picnómetro está devidamente preenchido. Posteriormente, retira-se o excesso de tinta que saiu pelo orifício do picnómetro, coloca-se o mesmo na balança e regista-se o valor observado.

b) Moagem

A moagem é um ensaio efetuado com o intuito de determinar o grau de dispersão de pigmentos e/ou cargas num produto. Para este procedimento, segundo a norma ISO 1524:2000, coloca-se o grindómetro sobre uma superfície lisa e horizontal. Em seguida, com o auxílio de uma espátula, coloca-se uma pequena porção da amostra que está a ser analisada na extremidade mais funda de cada um dos canais. Posteriormente, com o cursor perpendicular ao grindómetro, arrasta-se a amostra até à outra extremidade dos canais, tendo o cuidado de assegurar um espalhamento uniforme do produto até ao final da régua. A leitura deve ser feita imediatamente depois da aplicação num ângulo de 20°-30° abaixo da linha de visão. O grau de dispersão do pigmento é observado a partir do ponto em que surgem agregados de partículas de pigmentos e/ou cargas. Este resultado é obtido em graus Hegman (H) ou em microns (μ). O grindómetro está escalado de 0 a 7 H, sendo 0 o pior e 7 o melhor valor possível de obter, e de 0 a 100 μ , sendo 100 o pior valor a obter e 0 o melhor.

c) Viscosidade Stormer

Para determinar a viscosidade da tinta, recorreu-se a um Viscosímetro ELCOMETER 2250. Começa-se por ligar o equipamento e insere-se a haste no rotor do viscosímetro, apertando o parafuso de retenção até fixar a haste ao equipamento. Em seguida, coloca-se a amostra no suporte, e desce-se a haste para dentro da amostra a controlar até à marca assinalada na haste. Pressiona-se o START para que o equipamento comece a funcionar e aguarda-se que o valor da viscosidade seja mostrado no visor. Quando o valor da viscosidade estabilizar, seleciona-se o STOP e interrompe-se a rotação da haste. Por fim, sobe-se a haste e retira-se a amostra.

d) Brancura e razão de contraste

A brancura é definida como a quantidade de luz que é refletida pela tinta, quando comparada com um padrão definido como branco absoluto, neste caso a tinta padrão. A razão de contraste é definida como o poder de cobertura ou opacidade fornecido pela película seca, ou seja, é o quociente entre a luz refletida na zona preta e na zona branca de uma carta de contraste.

Para avaliar estes dois parâmetros, começa-se por aplicar uma amostra da tinta em análise numa carta de contraste com um aplicador de espessura conhecida. Seguidamente, coloca-se a carta de contraste (carta com uma zona branca e uma zona negra), com a amostra aplicada, na estufa para secar. Por fim, a leitura da carta é feita num Espectrofotómetro Spectraflash SF450X de

UV/Vis onde obtemos os dois valores pretendidos. A brancura e a razão de contraste são determinadas segundo as normas ASTM E 313-05 e ISO 6504-3: 2019, respetivamente.

e) Brilho

O brilho é determinado na película seca de uma tinta, com um brilhómetro, a 20, 60 e 85 graus. Para determinar este parâmetro, começa-se por aplicar uma amostra da tinta sobre uma placa de vidro, com o auxílio de um aplicador de espessura conhecida. Em seguida, a placa de vidro é colocada num suporte para secagem ao ar. A determinação do brilho, por norma, é feita a 60 °, a não ser que a especificação do produto dite outro ângulo. O brilhómetro é pousado sobre a placa de vidro e a leitura é feita diretamente no visor do aparelho. Devem ser feitas três leituras, e o valor do brilho de um produto é a média aritmética das leituras efetuadas, em UB.

f) Avaliação da corrosão

Para avaliar a resistência à corrosão de uma tinta recorre-se ao método de envelhecimento natural. Inicialmente, aplica-se a tinta que se pretende avaliar numa chapa, e, depois da amostra estar completamente seca, coloca-se a placa no expositor que se encontra no exterior. Este expositor está virado a sul com uma inclinação de, aproximadamente, 45°. Por fim, avaliam-se as placas, visualmente, e quantificam-se de 0 a 5, em que 0 é o melhor comportamento que pode ser observado, ou seja, um provete que não apresente ferrugem, e 5 o pior comportamento, em que na maioria do provete apenas se observa ferrugem.

g) Avaliação da degradação da película

Para avaliar a degradação da película seca, começa-se por aplicar a tinta numa chapa. Em seguida, depois de completamente seca, faz-se a leitura da chapa no Espectrofotómetro Spectraflash SF450X de UV/Vis, onde se quantifica a brancura, razão de contraste e índice de amarelecimento. Em seguida, com recurso a um brilhómetro, lê-se o brilho da amostra. Posteriormente, coloca-se o provete na câmara de envelhecimento acelerado QUV/Spray Q-Lab, sujeitando o mesmo a ciclos de luz UV e condensação, com temperaturas controladas, tornando possível a avaliação da resistência da amostra à ação de um envelhecimento artificial acelerado. Para efetuar esta análise, coloca-se o provete num dos suportes da câmara de envelhecimento, e certifica-se que a janela de exposição esteja completamente preenchida pela chapa. De seguida, anota-se a hora exposta no visor do equipamento e seleciona-se o RUN. A leitura das amostras colocadas na câmara de envelhecimento acelerado deve ser feita semanalmente. Finalmente, quando se retira a chapa da câmara de envelhecimento acelerado,

faz-se a leitura final e, posteriormente, calcula-se a perda de brilho e o índice de amarelecimento, em %.

h) Lacagem

Para avaliar a lacagem, capacidade de uma película se uniformizar imediatamente após a sua aplicação, começa-se por aplicar o produto e, logo de seguida, observa-se a aplicação, verificando se existem defeitos superficiais. A avaliação deste parâmetro é efetuada de forma qualitativa, em bom, razoável ou mau. Uma boa lacagem significa a ausência de defeitos na película da tinta, uma lacagem razoável indica a existência de defeitos, em extensão considerável e, por fim, uma má lacagem é sinónimo de uma película com a existência de defeitos acentuados.

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos durante a realização do trabalho laboratorial. A primeira parte consiste na seleção de matérias-primas, dividida pelas três resinas testadas. Por fim, a segunda parte trata da caracterização dos ensaios, onde se avaliam os resultados à corrosão, do brilho, do índice de amarelecimento e, ainda, da aplicabilidade, com o objetivo de determinar qual a formulação mais eficiente para o desenvolvimento do produto em questão.

Formulações testadas

O desenvolvimento e fabrico de um esmalte aquoso direto à ferrugem teve por base a formulação orientativa apresentada no ponto 3.1, tendo-se substituído algumas matérias-primas e concentrações das mesmas nos vários ensaios executados. Na Tabela B.1 (Anexos) apresentam-se as formulações testadas.

Desta forma, o primeiro ensaio teve por base a formulação orientativa, onde se efetuaram algumas alterações ao nível das matérias-primas. Inicialmente, tentou-se utilizar matérias-primas existentes no laboratório, tendo-se seguido os valores recomendados nas respetivas Fichas Técnicas. As formulações definidas para os restantes ensaios foram sendo alteradas consoante os resultados obtidos, até se conseguir obter uma formulação que satisfizesse o objetivo definido.

Para uma melhor compreensão, os ensaios foram divididos de acordo com a resina utilizada em cada fabrico, uma vez que esta matéria-prima é a que tem maior percentagem nas formulações e, conseqüentemente, terá maior influência no esmalte a desenvolver.

4.1.1. Resina A

A resina A é aconselhada pela fórmula orientativa e foi utilizada no fabrico de cinco ensaios. Na Tabela 4.1 apresentam-se as formulações utilizadas na execução dos ensaios.

Desenvolvimento de um Esmalte Aquoso direto à Ferrugem

Tabela 4.1: Formulações utilizadas no fabrico dos ensaios realizados com a resina A.

Matérias-primas (%)	Ensaio				
	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5
Água	8,56	9,15	8,78	8,88	9,17
Resina A	54,81	56,70	54,80	55,00	56,00
Dispersante A	-	-	1,46	1,46	2,00
Dispersante C	1,45	-	-	-	-
Dispersante D	-	0,80	-	-	-
Agente neutralizante	0,25	0,20	0,20	0,21	0,21
Coalescente A	1,83	1,90	1,80	1,80	1,80
Anti-espuma A	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28
Espessante A	-	-	2,20	0,50	0,30
Espessante B	-	-	0,27	0,20	0,07
Espessante E	0,55	2,00	-	-	-
Espessante F	0,27	0,27	-	-	-
Carga A	18,30	18,30	18,30	18,30	18,30
Carga B	7,30	4,00	5,54	7,00	5,60
Molhante B	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
Co-solvente	1,83	1,83	1,80	1,00	1,00
Aditivo para o tempo aberto A	-	-	-	0,80	0,70
Aditivo anticorrosivo A	2,47	2,47	2,47	2,47	2,47
Aditivo <i>antiflash-rust</i> A	1,00	1,00	1,00	1,00	-
Aditivo <i>antiflash-rust</i> B	-	-	-	-	1,00
Aditivo conversor de ferrugem	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Soma	100	100	100	100	100

O primeiro ensaio realizado foi o A.1, onde se adicionaram 0,50 e 0,27%, respetivamente, dos espessantes E e F. Contudo, o valor de viscosidade obtido foi de 111 KU, valor inferior ao definido previamente. Para perceber qual o espessante a ajustar, foi avaliada a aplicabilidade e lacagem. Uma vez que este apresentava má lacagem, realizou-se o ensaio A.2, onde se aumentou a percentagem do espessante E, pois este é utilizado para melhorar a lacagem do produto e também aumentar a viscosidade. Em relação ao dispersante, o ensaio A.1 foi fabricado com o dispersante C, onde se adicionou 1,45% desta matéria-prima. Verificou-se,

durante a execução do ensaio, que o dispersante não fornecia uma boa moagem ao produto, cujo valor obtido foi de 3 H. Assim, no ensaio A.2 foi utilizado o dispersante D, porque é utilizado pela empresa na produção de algumas tintas de base aquosa. Esta matéria-prima foi adicionada com uma menor percentagem mássica, comparativamente com o dispersante C utilizado no ensaio A.1, uma vez que era a quantidade aconselhada pela Ficha Técnica do produto. Com o dispersante D, o grau de dispersão de cargas e pigmentos obtido foi de 6 H, sendo este um valor aceitável para o produto em desenvolvimento, uma vez que o valor máximo possível de obter é 8 H. Relativamente à viscosidade, obteve-se um valor de 121 KU no ensaio A.2, o que está conforme o intervalo de especificação definido.

Com o intuito de testar o dispersante A e a gama de espessantes A e B, matérias-primas recomendadas pela fórmula orientativa, realizaram-se os ensaios A.3, A.4 e A.5, onde se variaram as percentagens mássicas dos compostos referidos, consoante os resultados obtidos.

Começou-se por realizar o ensaio A.3, em que se adicionaram 2,20 e 0,27%, respetivamente, dos espessantes A e B, e se obteve um valor de viscosidade superior a 140 KU, sendo este o valor máximo quantificado pelo equipamento. Desta forma, no ensaio seguinte, A.4, reduziu-se a percentagem mássica de espessantes A e B, com o intuito de diminuir a viscosidade. Com a redução destas matérias-primas, o valor de viscosidade obtido foi superior a 140 KU, valor muito acima do intervalo especificado para este parâmetro. Com este resultado, surgiu a necessidade de voltar a diminuir as percentagens mássicas dos espessantes A e B, tendo-se, no ensaio A.5, adicionado 0,30 e 0,07%, respetivamente. O valor de viscosidade obtido neste ensaio foi de 102 KU, sendo este inferior ao limite de aprovação determinado. Para além disso, foi verificado, durante a aplicação deste ensaio, que o produto fabricado debitava pouca espessura de camada na superfície, devido à sua baixa viscosidade. Estes três ensaios, A.3, A.4 e A.5, foram fabricados com o dispersante A, sendo que nos dois primeiros se adicionou 1,46% desta matéria-prima. No entanto, apesar de nos ensaios A.3 e A.4 se terem obtido graus de dispersão satisfatórios, 7 e 6 H, respetivamente, verificou-se, passados uns dias do fabrico dos esmaltes, que existia sedimentação das cargas e dos pigmentos, ou seja, a substância adicionada não estava a cumprir a sua função de forma eficiente. Deste modo, reajustou-se a percentagem mássica do dispersante A, tendo-se adicionado 2,00% do mesmo no ensaio A.5, cujo grau de dispersão de pigmentos obtido foi de 7H. Contudo, verificou-se que continuava a existir sedimentação das cargas e dos pigmentos no fundo do recipiente onde se encontrava armazenado o último ensaio. Conclui-se que, neste caso, não seria benéfico voltar a aumentar a percentagem mássica de dispersante A, uma vez que se tinha verificado, no ensaio A.2, que o

dispersante D tinha um papel mais eficiente na função pretendida, podendo, desta forma, ser utilizado em alternativa ao dispersante recomendado pela fórmula orientativa.

Em relação à resina, foi utilizada, aproximadamente a mesma percentagem mássica nos ensaios efetuados. No entanto, verifica-se que no ensaio A.2 em que se adicionou a maior percentagem de resina, 56,70%, obteve-se um brilho mais elevado, 43 UB, enquanto no ensaio A.1 onde se adicionou a menor percentagem mássica de resina, 54,81%, obteve-se menos brilho, 25,3 UB. Assim, é possível aferir que a resina utilizada e a respetiva percentagem mássica adicionada tem uma grande influência no brilho de um revestimento, uma vez que quanto maior a percentagem mássica de resina, maior será o brilho do produto.

Na Tabela 4.2 estão presentes as características avaliadas logo após o fabrico do esmalte e os respetivos valores obtidos.

Tabela 4.2: Caracterização dos ensaios realizados com a resina A.

Caraterística	Ensaio				
	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5
Viscosidade (KU)	111	121	>130	>140	102
Moagem (H)	3	6	7	6	7
Brilho	25,3	43	-	-	34
Brancura	87,81	86,94	-	-	90,11
Razão de contraste	95,98	94,84	-	-	96,27
Sedimentação	não	não	sim	sim	não

Analisando a Tabela 4.2, verifica-se que o ensaio A.2 possui os valores de viscosidade e de brancura dentro dos limites de especificação definidos. O brilho encontra-se acima do valor de especificação definido, enquanto a razão de contraste se encontra ligeiramente abaixo, mas são parâmetros possíveis de corrigir com pequenos ajustes na fórmula. O ensaio A.1 possui os valores de brancura, razão de contraste e de brilho conforme os intervalos de especificação definidos para o produto. No entanto o valor de viscosidade está abaixo do limite e a moagem obtida foi relativamente baixa, 3 H. Estes dois parâmetros são mais difíceis de corrigir, uma vez que é necessário fazer ajustes na fórmula e nas percentagens mássica de algumas matérias-

primas. Nos ensaios A.3 e A.4 apenas se quantificou a viscosidade, e tendo em conta que os valores obtidos foram elevados, superiores a 140 KU, não foi feita a restante caracterização aos produtos fabricados. Por fim, passando ao ensaio A.5, o brilho, o valor de brancura e de razão de cobertura estão conforme os valores estabelecidos inicialmente para os três parâmetros. No entanto, verifica-se que o produto fabricado no ensaio A.5 apresenta uma viscosidade baixa, 102 KU, e não conforme com o valor pretendido para o produto em desenvolvimento. Assim, dos ensaios efetuados com a resina A, apenas o ensaio A.2 foi selecionado para passar à próxima fase de caracterização, uma vez que é o ensaio mais promissor, mesmo tendo parâmetros não conformes.

4.1.2. Resina B

Para evitar a compra de novas matérias-primas, neste caso da resina A, foi ainda testada a resina B, que é utilizada pela empresa no fabrico de alguns produtos. Escolheu-se esta resina por ser acrílica e utilizada no fabrico de produtos para exterior. Na Tabela 4.3 estão presentes as formulações desenvolvidas para o fabrico dos ensaios realizados com a resina B.

Relativamente ao primeiro ensaio, B.1, este foi fabricado maioritariamente com matérias-primas utilizadas pela empresa. No decorrer do fabrico verificou-se, aquando da adição do anticorrosivo B, que o produto apresentava floculação. Isto pode ser explicado por uma incompatibilidade do anticorrosivo B com alguma matéria-prima presente no fabrico. Deste modo, como o anticorrosivo aconselhado pela fórmula orientativa era o A, e para evitar fazer inúmeros ensaios para descobrir qual o produto incompatível com o anticorrosivo B, descartou-se esta matéria-prima dos restantes ensaios, passando a utilizar o composto aconselhado.

Desenvolvimento de um Esmalte Aquoso direto à Ferrugem

Tabela 4.3: Formulações utilizadas no fabrico dos ensaios realizados com a resina B.

Matérias-primas (%)	Ensaio			
	B.1	B.2	B.3	B.4
Água	8,39	9,19	8,74	8,72
Resina B	54,80	54,80	54,80	54,80
Dispersante A	-	1,46	1,46	1,46
Dispersante B	1,35	-	-	-
Agente neutralizante	0,25	0,20	0,20	0,20
Coalescente A	1,83	1,90	2,20	2,20
Coalescente B	-	-	-	-
Anti-espuma A	0,28	0,28	0,28	0,28
Espessante A	-	-	-	2,20
Espessante B	-	-	-	0,27
Espessante C	1,00	-	-	-
Espessante D	0,10	-	-	-
Espessante E	-	2,00	2,20	-
Espessante F	-	0,27	0,27	-
Carga A	18,30	18,30	18,30	18,30
Carga B	7,30	5,20	7,00	7,00
Molhante B	0,60	0,60	0,60	0,60
Co-solvente	1,83	1,83	-	-
Aditivo anticorrosivo A	-	2,47	2,47	2,47
Aditivo anticorrosivo B	2,47	-	-	-
Aditivo <i>antiflash-rust</i> A	-	1,00	1,00	1,00
Aditivo <i>antiflash-rust</i> B	1,00	-	-	-
Aditivo conversor de ferrugem	0,50	0,50	0,50	0,50
Soma	100	100	100	100

Assim, no ensaio B.2 foi testado o anticorrosivo A. Este ensaio foi fabricado com os espessantes E e F, tendo-se adicionado 2,00 e 0,27%, respetivamente. O valor de viscosidade obtido foi de 92 KU, valor que estava 28 KU abaixo do intervalo de especificação definido. No entanto, verificou-se, durante o momento da aplicação do esmalte, que o produto apresentava má

lacagem. Desta forma, no ensaio B.3, fez-se um ajuste na percentagem mássica de espessante E, uma vez que este é utilizado para melhorar a lacagem do produto, aumentando, conseqüentemente, a viscosidade do mesmo. Assim, adicionou-se mais 0,20% desta matéria-prima, perfazendo um total de 2,20%, e obteve-se uma viscosidade 105 KU, 15 KU abaixo do limite de especificação. Deste modo, no próximo ensaio, B.4, trocaram-se os espessantes, adicionado os espessantes A e B, nas percentagens mássicas de 2,20 e 0,27%, respetivamente. Neste ensaio, obteve-se uma viscosidade de 121 KU, valor conforme o intervalo de especificação. Para além disso, foi possível aferir que os espessantes A e B são mais eficientes no aumento da viscosidade quando fabricados com a resina B, comparativamente com os espessantes E e F, uma vez que para as mesmas percentagens mássicas adicionadas de espessantes e de resina B, o ensaio B.4 apresenta uma viscosidade mais elevada em 16 KU do que o ensaio B.3. Estes três ensaios, B.2, B.3 e B.4, foram fabricados com 1,46% do dispersante A. No entanto, apesar de os três ensaios apresentarem elevados graus de dispersão, 7, 6 e 7 H, respetivamente, verificou-se que, passados uns dias, as cargas e os pigmentos sedimentavam, apresentando uma sedimentação “dura” mas miscível. Isto permite-nos aferir que o dispersante A fornece um elevado grau de moagem durante o fabrico, dispersando de uma forma eficaz as cargas e os pigmentos, no entanto, à medida que o esmalte vai estabilizando, as cargas e os pigmentos vão-se depositando no fundo da lata onde o produto estava armazenado. Assim, determinou-se que, num próximo ensaio, seria necessário reajustar a fórmula, pelo aumento da percentagem mássica do dispersante A, para 2,00%, ou pela troca de dispersante.

Na Tabela 4.4 são apresentadas as características avaliadas logo após o fabrico do esmalte e os respetivos valores obtidos. O ensaio B.1 não sofreu caracterização, uma vez que ocorreu floculação da tinta durante o fabrico.

Verifica-se que o ensaio B.2 possui um valor de viscosidade abaixo do valor especificado para o esmalte, conforme mencionado anteriormente, logo não foram caracterizados os restantes parâmetros. Relativamente ao ensaio B.3, o valor de brancura está dentro do intervalo de especificação, no entanto, os restantes parâmetros não estão conforme as especificações. No que concerne ao ensaio B.4, o brilho está ligeiramente abaixo do valor mínimo do intervalo definido para o produto, 0,5 UB, no entanto, através do ajuste da formulação é possível aumentar este valor para a especificação pretendida. Os restantes parâmetros do ensaio B.4 estão em conformidade com os intervalos especificados. Assim sendo, este ensaio passou para a próxima fase do trabalho, onde foi sujeito a outros testes.

Tabela 4.4: Caracterização dos ensaios realizados com a resina B.

Caraterística	Ensaio			
	B.1	B.2	B.3	B.4
Viscosidade (KU)	-	92	105	121
Moagem (H)	-	7	6	7
Brilho	-	-	-	24,5
Brancura	-	-	88,78	88,74
Razão de contraste	-	-	94,66	97,44
Sedimentação	-	sim	sim	sim

4.1.3. Resina C

Por fim, decidiu-se testar uma terceira resina, Resina C (Tabela 4.5), uma vez que os ensaios produzidos com as resinas A e B apresentaram um elevado índice de amarelecimento da película seca. Esta resina é utilizada no fabrico de alguns produtos comercializados pela empresa.

No ensaio C.1, foram testados os espessantes C e D, onde se adicionaram 2,50 e 0,1,0%, respetivamente. Decidiu-se utilizar estes dois espessantes, uma vez que apenas tinham sido adicionados no ensaio B.1, ensaio que não foi possível caracterizar por ter ocorrido floculação, e, assim, não era conhecida a reologia que poderiam fornecer ao produto. Contudo, o valor de viscosidade obtido foi de 101 KU, valor que estava 19 KU abaixo do intervalo de especificações definido para o produto. Deste modo, no ensaio seguinte, poderia ser efetuado um reajuste à fórmula, e aumentar as quantidades dos espessantes C e D ou trocar os espessantes a adicionar. Neste caso, decidiu-se fazer a troca de matérias-primas, em vez de aumentar as percentagens mássicas de espessantes C e D, com o objetivo de não ultrapassar as quantidades máximas recomendados pelas Fichas Técnicas destes produtos.

Desenvolvimento de um Esmalte Aquoso direto à Ferrugem

Tabela 4.5: Formulações utilizadas no fabrico dos ensaios realizados com a resina C.

Matérias-primas (%)	Ensaio	
	C.1	C.2
Água	8,78	8,98
Resina C	56,00	55,00
Dispersante B	1,50	1,50
Agente neutralizante	0,20	0,20
Coalescente B	2,50	2,50
Anti-espuma B	0,20	0,20
Anti-espuma C	1,00	1,00
Espessante C	2,50	-
Espessante D	0,10	-
Espessante E	-	2,20
Espessante F	-	0,20
Carga C	19,00	20,00
Carga D	1,00	1,20
Co-solvente	1,60	1,60
Aditivo para o tempo aberto B	0,50	0,50
Anti-Sedimentação	0,20	0,20
Aditivo para lacagem	0,15	0,15
Biocidas	0,80	0,45
Aditivo anticorrosivo A	2,47	2,47
Aditivo <i>antiflash-rust</i> B	1,00	1,00
Aditivo conversor de ferrugem	0,50	0,50
Soma	100	100

No que concerne ao dispersante, o ensaio C.1 foi fabricado com 1,50% do dispersante B, uma vez que é uma matéria-prima que ainda não tinha sido adequadamente testada. Com este dispersante obteve-se um grau de dispersão de 7 H, valor satisfatório para o produto em desenvolvimento. Para além disso, com o passar do tempo e consequente estabilização do esmalte, não se verificou deposição de cargas e pigmentos, considerando-se, assim, o dispersante B uma boa opção para o desenvolvimento do produto. Desta forma, voltou-se a utilizar esta matéria-prima, na mesma percentagem mássica, no fabrico do ensaio C.2, tendo-se

Desenvolvimento de um Esmalte Aquoso direto à Ferrugem

obtido igualmente bons resultados. Em relação à viscosidade, com a adição de 2,20 e 0,20%, respetivamente, dos espessantes E e F ao ensaio 2, obteve-se um valor de 122 KU, resultado conforme o intervalo de especificação pretendido para o produto.

Em relação à resina, no ensaio C.1 foi adicionada uma percentagem mássica de 56,00% e no ensaio seguinte reduziu-se esta percentagem em 1%, ou seja, adicionou-se 55,00%. Isto deve-se ao facto de no ensaio C.1 o brilho obtido ser de 59 UB, valor fora do limite de especificação do produto. Para além disso, obteve-se uma cobertura ligeiramente menor, quando comparada com outros ensaios e, por isso, no ensaio C.2, para além da redução de percentagem de resina, adicionou-se 1% de carga C para aumentar a razão de contraste e diminuir o brilho. Nestes dois ensaios adicionou-se ainda uma pequena percentagem de carga D, 1,00 e 1,20%, respetivamente. Esta é uma carga lamelar, o que impede a difusão de humidade e de oxigénio na película seca, conferindo uma proteção a longo prazo à película seca.

Na Tabela 4.6 são apresentadas as características avaliadas logo após o fabrico do esmalte e os respetivos valores obtidos.

Tabela 4.6: Caraterização dos ensaios realizados com a resina C.

Caraterística	C.1	C.2
Viscosidade (KU)	101	122
Moagem (H)	7	7
Brilho	59	59
Brancura	89,75	83,95
Razão de contraste	94,58	96,64
Sedimentação	não	não

Constata-se que, no ensaio C.1, apenas o valor da brancura está conforme os parâmetros estabelecidos. Já no ensaio C.2 apenas o valor do brilho obtido não se encontra nos limites da especificação definida inicialmente. Por esse motivo, este ensaio sofrerá uma avaliação mais profunda, para verificar se cumpre os restantes requisitos pretendidos, tais como resistência à corrosão, amarelecimento, entre outros, uma vez que através do ajuste da formulação é possível obter o brilho pretendido.

Desenvolvimento de um Esmalte Aquoso direto à Ferrugem

Para além disto, com o objetivo de testar individualmente os aditivos adicionados (anticorrosivo, *antiflash-rust* e conversor de ferrugem) e de demonstrar a necessidade da utilização dos três aditivos, foi efetuado um ensaio em branco com o último fabrico, ensaio C.2. Para esse efeito, foi reproduzido o ensaio C.2 onde os três aditivos não foram adicionados e, posteriormente, dividiu-se o esmalte em cinco partes iguais. Na Figura 4.1 está representado um esquema que explica como foi realizada essa divisão.

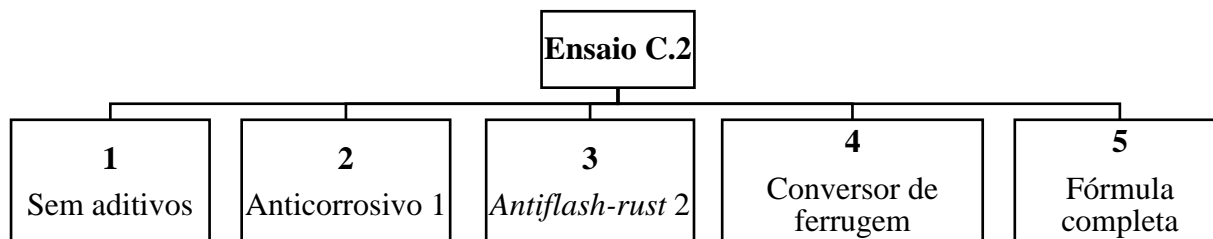


Figura 4.1: Esquema representativo dos ensaios efetuados com o esmalte C.2.

Depois de preparados todos os ensaios na Figura 4.1, estes foram aplicados em chapas com ferrugem para avaliar a performance dos três aditivos mencionados. Na Figura 4.2 pode observar-se um esquema onde está representado o esmalte fabricado sem aditivos, seguido da aplicação do esmalte com os três aditivos adicionados individualmente, com a 1ª demão, 2ª demão e com 7 dias de exposição no exterior.

Verifica-se que a chapa onde foi aplicado o esmalte fabricado sem nenhum dos três aditivos apresenta bastante ferrugem, como seria de esperar. Seguidamente, tanto o ensaio com o conversor de ferrugem como o ensaio com o anticorrosivo 1 apresentam ferrugem, mas em menor quantidade, comparativamente com o fabrico sem aditivos. Finalmente, verifica-se que a chapa que contém o esmalte com *antiflash-rust* 2 não apresenta ferrugem, uma vez que o aditivo adicionado inibe a ferrugem instantânea, ou seja, a ferrugem que se começa a formar logo após a aplicação do esmalte. Deste modo, verifica-se que, com uma demão de tinta, apenas o aditivo *antiflash-rust* apresenta uma boa performance no produto. É de notar que as chapas apresentadas não foram colocadas no exterior, uma vez que só tinham uma hora de aplicação, logo não se podem tirar conclusões em relação ao comportamento da mesma no exterior. No dia seguinte, foi aplicada uma segunda demão do esmalte nas quatro chapas e esse resultado é também visível na 4.2.

Desenvolvimento de um Esmalte Aquoso direto à Ferrugem

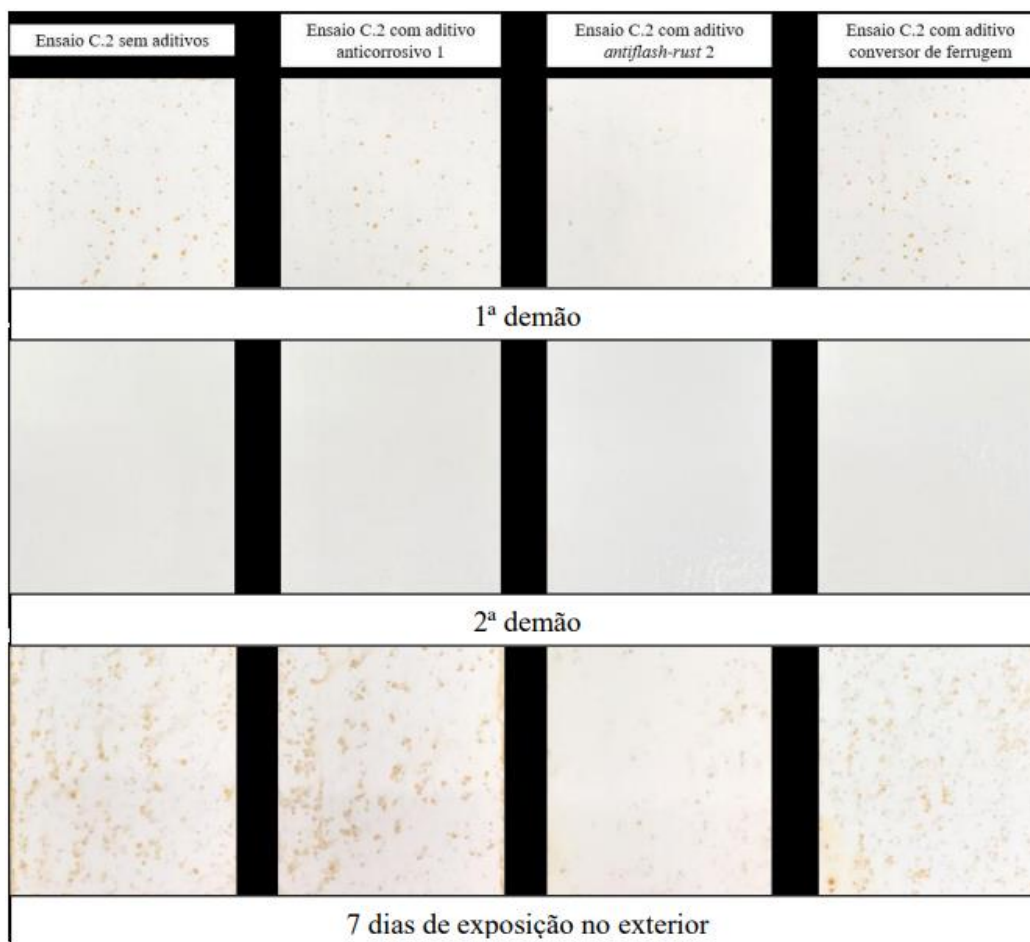


Figura 4.2: Esquema que contém aplicações do ensaio C.2: sem aditivos, com anticorrosivo 1, com antirflash-rust 2 e com conversor de ferrugem – com 1ª demão, 2ª demão e 7 dias de exposição no exterior.

Analisando os provetes que contém a segunda demão, verifica-se que não existe formação de ferrugem em nenhum dos ensaios. Isto acontece porque o ensaio C.2 possui um bom poder de cobertura, tendo a segunda demão dos ensaios conseguido cobrir toda a ferrugem que tinha migrado após a aplicação da primeira demão. No entanto, é de realçar que o esquema apresentado ainda não tinha sido exposto à intempérie e, por isso, era de prever que não existisse migração de ferrugem da primeira para a segunda demão.

Posteriormente, depois de observar que as chapas estavam completamente secas, foram colocadas no exterior, sujeitando-as a um envelhecimento natural, provocado pelo sol, a chuva e o vento. Na Figura 4.2 é possível observar o esquema que demonstra como se encontravam as quatro chapas, depois de terem sido colocadas no exterior durante uma semana. É de notar que todas as chapas apresentam um nível de ferrugem elevado, sendo que o ensaio com o *antirflash-rust 2* continua a apresentar uma melhor performance, tal como verificado na 1ª demão. Ainda assim, é possível afirmar que nenhum dos aditivos poderá ser utilizado de forma

individual se o objetivo do produto for converter a ferrugem pré-existente e, ao mesmo tempo, conferir uma proteção instantânea e a longo prazo à superfície.

Para confirmar esta afirmação, foi aplicado, numa chapa com ferrugem, o ensaio C.2 sem aditivos e o ensaio C.2 com os três aditivos, nas respetivas percentagens mássicas definidas. Esta chapa está representada na Figura 4.3.

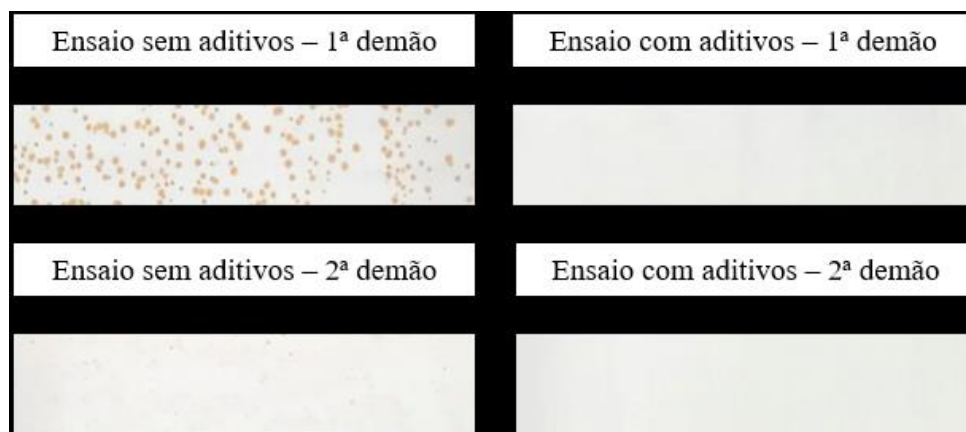


Figura 4.3: Esquema que contém aplicações do ensaio C.2: ensaio sem aditivos com 1ª e 2ª demão, e ensaio com aditivos (fórmula completa) com 1ª e 2ª demão.

Analisando a imagem da Figura 4.3, é possível verificar a diferença entre os dois ensaios apresentados com apenas a 1ª demão: o esmalte que não possui aditivos deixa migrar a ferrugem existente na chapa, podendo esta ser observada na superfície da película seca, contrariamente ao que acontece no ensaio que contém os três aditivos, este converte a ferrugem pré-existente, para além de inibir a ferrugem instantânea que se forma após a aplicação da tinta de base aquosa, conferindo ainda uma proteção a longo prazo contra a corrosão. Nas imagens representativas da 2ª demão verifica-se que ambos os ensaios não deixam ocorrer a migração de ferrugem. Isto acontece porque a 2ª demão do ensaio sem aditivos cobre a ferrugem que está no substrato, contudo, quando expomos o provete às intempéries, a ferrugem migra para a superfície, uma vez que não tem nenhum aditivo que a converta ou a bloqueie. Contrariamente ao que acontece no ensaio com aditivos que, quando exposto às intempéries, não deixa ocorrer a migração da ferrugem, graças aos três aditivos com funções diferentes, a conversão da ferrugem e a proteção instantânea e a longo prazo. Deste modo, pode afirmar-se que o produto em questão, para cumprir o objetivo pré-definido, necessita da adição dos três aditivos em análise, o anticorrosivo, o *antiflash-rust* e o conversor de ferrugem, uma vez que cada um tem uma função crucial e distinta.

Caraterização dos ensaios

Depois de efetuar vários ensaios, em que se foram alterando as matérias-primas e as respetivas percentagens mássicas consoante os resultados obtidos, definiram-se quais as formulações com melhor potencial para o produto em desenvolvimento. Esses ensaios, A.2, B.4 e C.2, foram sujeitos a uma caraterização mais profunda, para decidir qual a melhor formulação para o produto final, um esmalte aquoso direto à ferrugem. Os ensaios em análise são comparados com o esmalte de base solvente comercializado pela empresa e com dois padrões da concorrência, A e B.

4.1.4. Avaliação da corrosão

Para avaliar as formulações relativamente à resistência à corrosão, aplicaram-se os esmaltes em provetes que continham ferrugem. Cada um dos ensaios foi aplicado em duplicado, um foi colocado no exterior, ficando sujeito a um envelhecimento natural, e o outro foi colocado na câmara de envelhecimento artificial acelerado (Figura 4.4).

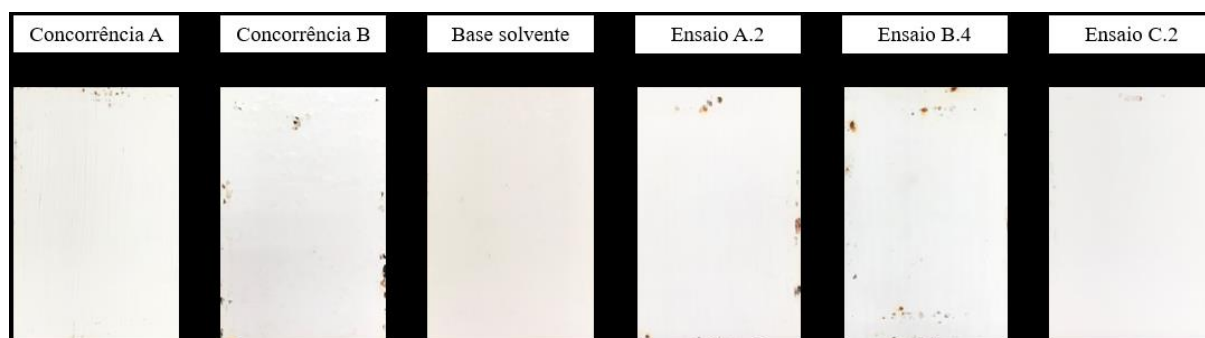


Figura 4.4: Resultados obtidos para provetes submetidos a um período de 1 mês de envelhecimento artificial acelerado.

O envelhecimento artificial acelerado é uma forma de avaliar a resistência de revestimentos pela ação de ciclos sucessivos de quatro horas de condensação e, posteriormente, de raios UV, com temperaturas elevadas. Este método serve para avaliar a degradação da película seca, avaliando o índice de amarelecimento e a perda de brilho do filme. No entanto, devido ao escasso tempo durante a realização deste trabalho, os provetes foram avaliados em relação à formação de ferrugem, o que permitiu efetuar uma avaliação preliminar dos ensaios efetuados. Deste modo, foram-se efetuando reajustes nas fórmulas, possibilitando o fabrico de outros ensaios, consoante a avaliação efetuada dos resultados obtidos na câmara de envelhecimento. No entanto, a avaliação da corrosão será apenas efetuada pela análise dos provetes expostos no exterior.

Pela análise da Figura 4.4, verifica-se que nenhum dos provetes apresentou uma quantidade considerável de ferrugem. Os esmaltes da concorrência A e B, assim como o padrão de base solvente, apresentaram o melhor comportamento em relação à ferrugem. Observando estes três provetes, verifica-se que os padrões da concorrência apresentam ambos uns pequenos pontos escuros, e isto pode ter ocorrido devido ao desgaste da película seca, o que pode levar ao aparecimento de ferrugem na superfície do revestimento. No entanto, nestes esmaltes, não há uma elevada quantidade de ferrugem sobre a superfície da película, o que já não acontece nos ensaios A.2 e B.4. Passando ao esmalte de base solvente, este apresenta um comportamento melhor que os da concorrência, uma vez que não há migração de ferrugem para a superfície da película.

Relativamente ao ensaio A.2, começa a ser visível alguma ferrugem no provete onde foi aplicado o esmalte. Observam-se três pontos de ferrugem médios, em que se denota um alastramento da mesma. Isto pode acontecer à existência de espuma visível sobre a película seca, que pode “rebentar”, originando poros, permitindo, assim, uma fácil migração da ferrugem para a superfície do filme. Desta forma, a solução seria analisar a formulação utilizada e trocar o anti-espuma utilizado, uma vez que este poderia não ser o mais compatível com algum das matérias-primas adicionadas.

Passando ao ensaio B.4, este apresenta um comportamento ligeiramente pior ao demonstrado pelo ensaio A.2. É possível perceber que no topo do provete existe um ponto de tamanho considerável que não está coberto pelo esmalte, e aí verifica-se que começa a existir migração de ferrugem para a superfície da película do filme. Também no fundo do provete é possível observar uns pequenos pontos de ferrugem a formar-se, e, neste caso, o problema é semelhante ao analisado no ensaio A.2, a existência de espuma. Isto pode ser comprovado pelo tamanho dos pequenos poros observados no fundo do provete, ou seja, o esmalte fabricado continha espuma no seu interior que não foi removida pelo anti-espuma adicionado. Assim, depois da aplicação, a espuma existente sobre a película de tinta rebentou, permitindo a migração da ferrugem pré-existente para a superfície. A resolução deste problema passa por trocar a matéria-prima que deveria ter removido a espuma durante o fabrico do esmalte, neste caso o anti-espuma.

Finalmente, observando o provete correspondente ao ensaio C.2, verifica-se que este apresenta o melhor comportamento dos três esmaltes em análise. É de notar que, no topo do provete, começa a formar-se um pequeno ponto de ferrugem que, pode expandir-se para a restante

Desenvolvimento de um Esmalte Aquoso direto à Ferrugem

superfície da película. Neste caso, o problema não seria a existência de espuma, uma vez que, se alterou a matéria-prima causadora do problema. No entanto, este fabrico foi realizado com uma nova resina, resina C, que mesmo sendo acrílica e ideal para tintas de exterior, pode não apresentar uma resistência à corrosão tão eficaz como os ensaios realizados com as resinas A e B.

A análise da corrosão é efetuada pela análise dos provetes que foram expostos no exterior, ficando sujeitos a um envelhecimento natural. Este resultado pode ser observado no esquema representado pela Figura 4.5. É de notar que, dos provetes representados na Figura 4.5, apenas o ensaio C.2 tem, aproximadamente, uma semana de exposição no exterior, enquanto os restantes têm 2 meses de exposição.

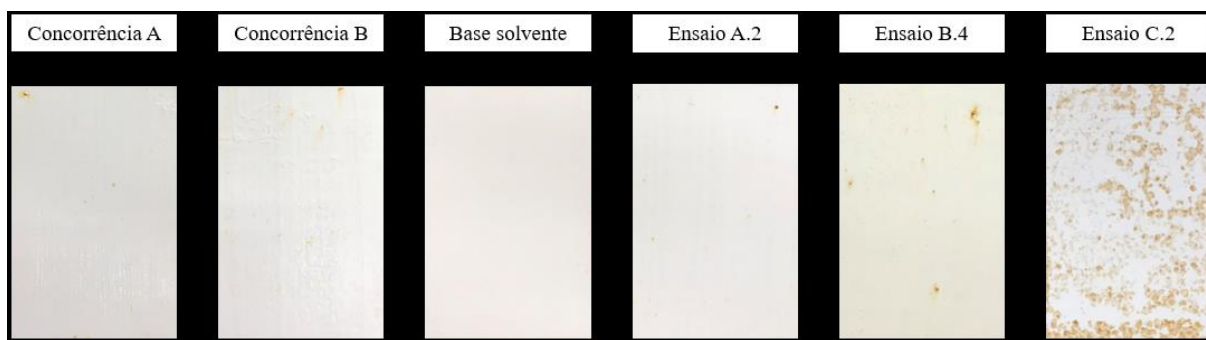


Figura 4.5: Resultados obtidos para provetes submetidos a um período de 1 mês de envelhecimento natural. Pela análise da Figura 4.5, é de realçar que os três ensaios de referência, ou seja, o da concorrência A e B e o padrão de base solvente, mantém boas performances relativamente à conversão de ferrugem e proteção, a longo prazo, da película, tal como também se observou nos provetes envelhecidos na câmara de envelhecimento acelerado. Destes três padrões, é possível perceber que o padrão de base solvente continua a demonstrar o melhor comportamento, porque não é visível nenhum traço de ferrugem na sua superfície, enquanto no padrão da concorrência A e B se começa a observar uma pequena formação de ferrugem, nomeadamente no topo dos provetes, onde se denotam três pequenos pontos em cada um dos padrões.

Relativamente ao ensaio A.2, é possível notar que este apresenta um bom comportamento, relativamente à ferrugem, podendo observar-se apenas um ponto mais relevante onde se começa a existir migração de ferrugem da superfície para a película. Analisando o ensaio B.4, verifica-se que o mesmo já apresenta uma maior quantidade de ferrugem, comparativamente com o ensaio A.2. É de realçar que ambos os ensaios possuem o mesmo tempo de exposição no

exterior, e, ainda assim, o ensaio A.2 demonstra uma melhor performance, o que nos permite aferir que esta fórmula pode ser uma melhor hipótese a seguir para o desenvolvimento do produto, em comparação com o ensaio B.4.

No que concerne ao ensaio C.2, este apenas possui uma semana de exposição, o que não permite comparar diretamente com os dois ensaios referidos anteriormente. Contudo, pela análise do provete, verifica-se que este apresenta uma grande quantidade de ferrugem na sua superfície. Este comportamento, quando comparado com o que foi observado nos ensaios A.2 e B.4, é insatisfatório, uma vez que este apenas possui uma semana de exposição, enquanto os restantes possuem dois meses de exposição no exterior. Para além disso, o ensaio C.2 foi também exposto ao envelhecimento acelerado na câmara de envelhecimento acelerado durante um mês, representado na Figura 4.4, e o resultado observado foi melhor do que o comportamento apresentado em exterior, o que é coerente com o que foi explicado anteriormente, que a avaliação da corrosão seria feita apenas pela observação dos provetes sujeitos a uma exposição no exterior. Assim, devido ao resultado apresentado pelo provete da Figura 4.5, o ensaio C.2 não será opção no desenvolvimento do produto, uma vez que, dos três esmaltes em análise, este apresenta o pior comportamento contra a corrosão. Neste caso, o ensaio deveria sofrer reajustes ao nível da formulação e, posteriormente, repetir as aplicações para verificar se existiriam melhorias em relação ao seu comportamento anticorrosivo.

Na Tabela 4.7 observa-se a classificação fornecida aos ensaios representados no esquema da Figura 4.5.

Tabela 4.7: Classificação (0-5) dos ensaios consoante o comportamento contra a corrosão, em envelhecimento natural, em que 0 representa o melhor comportamento (sem ferrugem visível) e 5 representa o pior comportamento possível (maior parte da superfície do provete contém ferrugem)

Ensaio	Classificação
Concorrência A	1
Concorrência B	1
Padrão de base solvente	0
Ensaio A.2	1
Ensaio B.4	2
Ensaio C.2	5

Observando a Tabela 4.7, percebe-se que o padrão de base solvente apresenta sempre o melhor comportamento, comparativamente com os restantes padrões da concorrência, sendo este o padrão de referência mais importante.

No que concerne aos ensaios, o ensaio A.2 demonstrou um melhor comportamento na conversão de ferrugem e na proteção da superfície contra a corrosão, comparativamente com a performance demonstrada pelo ensaio B.4.

Relativamente ao ensaio C.2, este apresenta o pior comportamento, comparativamente com os padrões e também com os ensaios efetuados, e, por isso, não será opção no desenvolvimento do produto.

4.1.5. Brilho

O brilho é um parâmetro de interesse no desenvolvimento do esmalte. A existência de alterações no brilho foi analisada a partir do envelhecimento artificial dos provetes que foram colocados na câmara de envelhecimento artificial. A análise da perda de brilho fornece informações sobre a degradação da película. Neste caso, quanto maior a perda de brilho, num curto espaço de tempo, maior é a degradação que ocorre na película.

Tabela 4.8: Valores de brilho, em UB, dos vários ensaios antes (0 dias) da exposição na câmara de envelhecimento acelerado e depois de 30 dias de exposição, e respetiva perda de brilho, em %.

Ensaio	Brilho (0 dias)	Brilho (30 dias)	Perda de brilho (%)
Concorrência A	72,0	22,0	69,4
Concorrência B	40,5	14,5	64,2
Padrão de base solvente	93,0	25,0	73,1
A.2	43,0	15,0	65,1
B.4	24,5	8,5	65,3
C.2	59,0	23,5	60,2

Pela observação da Tabela 4.8, verifica-se que os padrões da concorrência, A e B, possuem uma grande perda de brilho, 69,4 e 64,2%, respetivamente. Relativamente ao padrão de base solvente, este foi o que apresentou a maior perda de brilho, 73,1%. Neste caso, o objetivo foi conseguir melhores resultados nos ensaios realizados, ou seja, menos perdas de brilhos que as perdas verificadas pelos padrões, uma vez que os valores obtidos são elevados.

Desenvolvimento de um Esmalte Aquoso direto à Ferrugem

Relativamente aos ensaios A.2 e B.4, observa-se, na Tabela 4.8, que ocorreram perdas de brilho consideráveis, 65,1 e 65,3%, respetivamente. Analisando os valores obtidos, percebe-se que ocorreu uma elevada degradação da película em apenas um mês de exposição ao envelhecimento acelerado. Neste caso, a solução passaria por testar uma nova resina, uma vez que o ligante é a matéria-prima que tem mais influência no brilho de um revestimento. Neste ensaio, C.2, observou-se uma perda de brilho elevada, 60,2%, sendo que este provete também foi sujeito a uma exposição ao envelhecimento acelerado de 30 dias. Desta forma, o ensaio C.2 foi o que sofreu a menor perda de brilho, quando comparado com os restantes dois ensaios, sendo, no entanto, um valor elevado e não aceitável para o produto a desenvolver.

Como se verificaram elevadas perdas de brilho, tanto nos padrões como nos ensaios, e com o intuito de descobrir qual a matéria-prima que estaria a causar esta degradação de película, fabricou-se o ensaio C.2 sem nenhum dos três aditivos possíveis de causar o problema: anticorrosivo 1, *antiflash-rust 2* e conversor de ferrugem. De seguida, realizaram-se três ensaios, onde se adicionaram os três aditivos individualmente. Por fim, realizou-se um último ensaio que continha os três aditivos, perfazendo a fórmula completa definida na formulação. Foram medidos os brilhos deste ensaio, depois de aplicados e secos, e colocados no envelhecimento artificial na câmara de envelhecimento acelerado. Depois de 30 dias, retiraram-se os ensaios, mediram-se os brilhos dos mesmos e calcularam-se as perdas de brilho. Estes resultados estão representados na Tabela 4.9. Verifica-se que o ensaio sem aditivos foi o que sofreu uma menor perda de brilho, 29,8 %, o que permite aferir que os três aditivos testados contribuem para a perda de brilho da película. Em seguida, observando o ensaios com *antiflash-rust 2* e com conversor de ferrugem, identifica-se que existem perdas de brilho, de 34,7 e 36,6 %, respetivamente. Contudo, estas perdas de brilho são quantidades aceitáveis, contrariamente ao que acontece no ensaio com anticorrosivo 1.

Tabela 4.9: Valores de brilho, em UB, do ensaio C.2 antes de ser exposto ao envelhecimento na câmara de envelhecimento acelerado (0 dias) e 30 dias depois da exposição, e respetivas perdas de brilho, em %.

Ensaio	Brilho (0 dias)	Brilho (30 dias)	Δ brilho (%)
Ensaio C.2 sem aditivos	57,0	40,0	29,8
Ensaio C.2 com <i>antiflash-rust 2</i>	62,0	40,5	34,7
Ensaio C.2 com conversor de ferrugem	56,0	35,5	36,6
Ensaio C.2 com anticorrosivo 1	59,0	22,5	61,9
Ensaio C.2 com fórmula completa	59,0	23,5	60,2

No ensaio com anticorrosivo 1, a perda de brilho ocorrida foi de 61,9 %, em apenas 30 dias, e foi o valor mais elevado entre os cinco ensaios efetuados. Em relação ao ensaio onde está presente a fórmula completa, a perda de brilho observada foi de 60,2 %, valor semelhante, mas relativamente menor comparado com o ensaio que contém apenas anticorrosivo 1. Desta forma, pode-se afirmar que a matéria-prima que causa a degradação da película de filme, provocando perdas de brilho elevadas, é o anticorrosivo 1, uma vez que a perda de brilho ocorrida neste ensaio é similar à perda de brilho identificada no ensaio com fórmula completa. Neste caso, a resolução deste problema passa por trocar o anticorrosivo 1 por uma matéria-prima com função semelhante, mas que não provoque a degradação da película.

4.1.6. Índice de Amarelecimento

A avaliação do índice de amarelecimento é efetuada pela análise de provetes que foram sujeitos a um envelhecimento acelerado na câmara de envelhecimento. Este índice mede e determina as diferenças de cor em películas de tinta expostas à temperatura, luz ou outras condições que afetem a estabilidade da cor. Desta forma, quanto maior o valor deste índice, mais tendência a tinta terá para amarelecer.

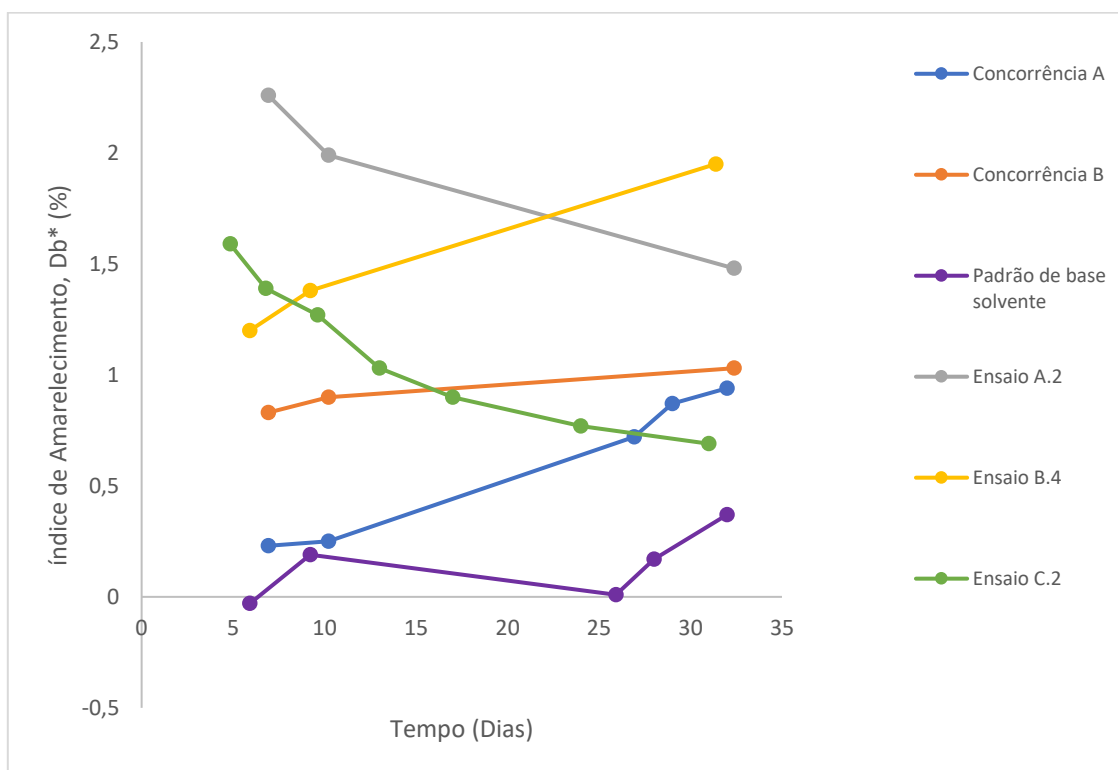


Figura 4.6: Representação do índice de amarelecimento, em %, em função do tempo, em dias, para os três padrões de referência, concorrência A, B e padrão de base solvente, e para os três ensaios, A.2, B.4 e C.2.

Analisando o gráfico da Figura 4.6, denota-se que o padrão de base solvente comercializado pela empresa é o que possui menor índice de amarelecimento, 0,37%, seguido dos padrões da concorrência. O padrão da concorrência A possui um índice de amarelecimento de, aproximadamente, 0,94% e o da concorrência B de 1,03%. Estes já possuem um índice mais elevado, comparativamente com o padrão de base solvente, no entanto, apresentam um comportamento melhor, comparativamente com os ensaios realizados. Relativamente aos ensaios, inicialmente, o que apresenta melhor comportamento em relação ao índice de amarelecimento é o ensaio B.4, realizado com a resina B, seguido do ensaio C.2 e do ensaio A.2. No entanto, verifica-se que, após nove dias, o índice de amarelecimento do ensaio B.4 aumenta de uma forma acentuada, contrariamente aos restantes dois ensaios, em que se observa uma diminuição deste valor. Após 32 dias, o ensaio B.4 possui um índice de amarelecimento bastante elevado, 1,95%, enquanto o ensaio A.2 possui um valor ligeiramente mais baixo, 1,48%.

Em relação ao ensaio C.2, fabricado com a resina C, verifica-se que este, com o passar do tempo, apresenta uma tendência para diminuir o seu índice de amarelecimento, como era esperado, uma vez que a resina C apresenta uma elevada resistência contra o amarelecimento. Este ensaio apresentou um índice de amarelecimento relativamente mais baixo, 0,69%, quando comparado com os dois padrões da concorrência A e B, 0,94 e 1,03%, respetivamente. Contudo, o ensaio C.2 apresenta um índice de amarelecimento significativamente maior comparativamente com o valor apresentado pelo padrão de base solvente, 0,37%.

O ensaio C.2 deveria apresentar o menor índice de amarelecimento, o que não aconteceu, uma vez que a resina utilizada foi escolhida por não amarelecer, o que permitiu concluir que alguma matéria-prima estaria a causar este amarelecimento. Os três aditivos que poderiam estar a causar este problema seriam o anticorrosivo 1, o *antiflash-rust 2* e o conversor de ferrugem, visto que são matérias-primas que ainda não tinham sido utilizadas noutros produtos, tendo sido, até então, testadas apenas neste esmalte. Desta forma, decidiu-se realizar um ensaio em branco, ou seja, começou-se por fabricar o ensaio C.2 sem adicionar nenhum dos três aditivos e aplicou-se o mesmo num provete. Para além disso, com o intuito de descobrir qual dos aditivos causava o amarelecimento, adicionou-se, ao mesmo ensaio, cada um dos aditivos individualmente, tendo-se, em seguida, aplicado em três provetes. Finalmente, adicionou-se, ao ensaio C.2, os três aditivos nas respetivas percentagens mássicas definidas aquando da elaboração da fórmula,

Desenvolvimento de um Esmalte Aquoso direto à Ferrugem

tendo-se aplicado um quinto provete com este ensaio. Na figura 4.7 está representado um esquema que demonstra como foram divididos os ensaios.

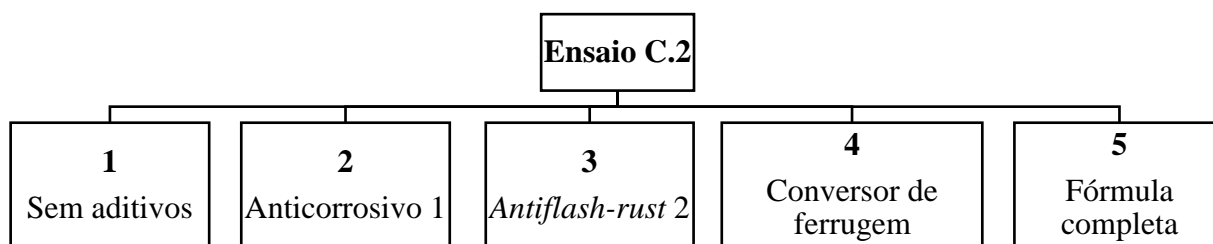


Figura 4.7: Esquema representativo dos ensaios efetuados com o esmalte C.2.

Colocaram-se os cinco provetes na máquina de envelhecimento e, passados 30 dias, retiraram-se os mesmos e realizaram-se leituras do índice de amarelecimento, estando esses resultados representados na Figura 4.8.

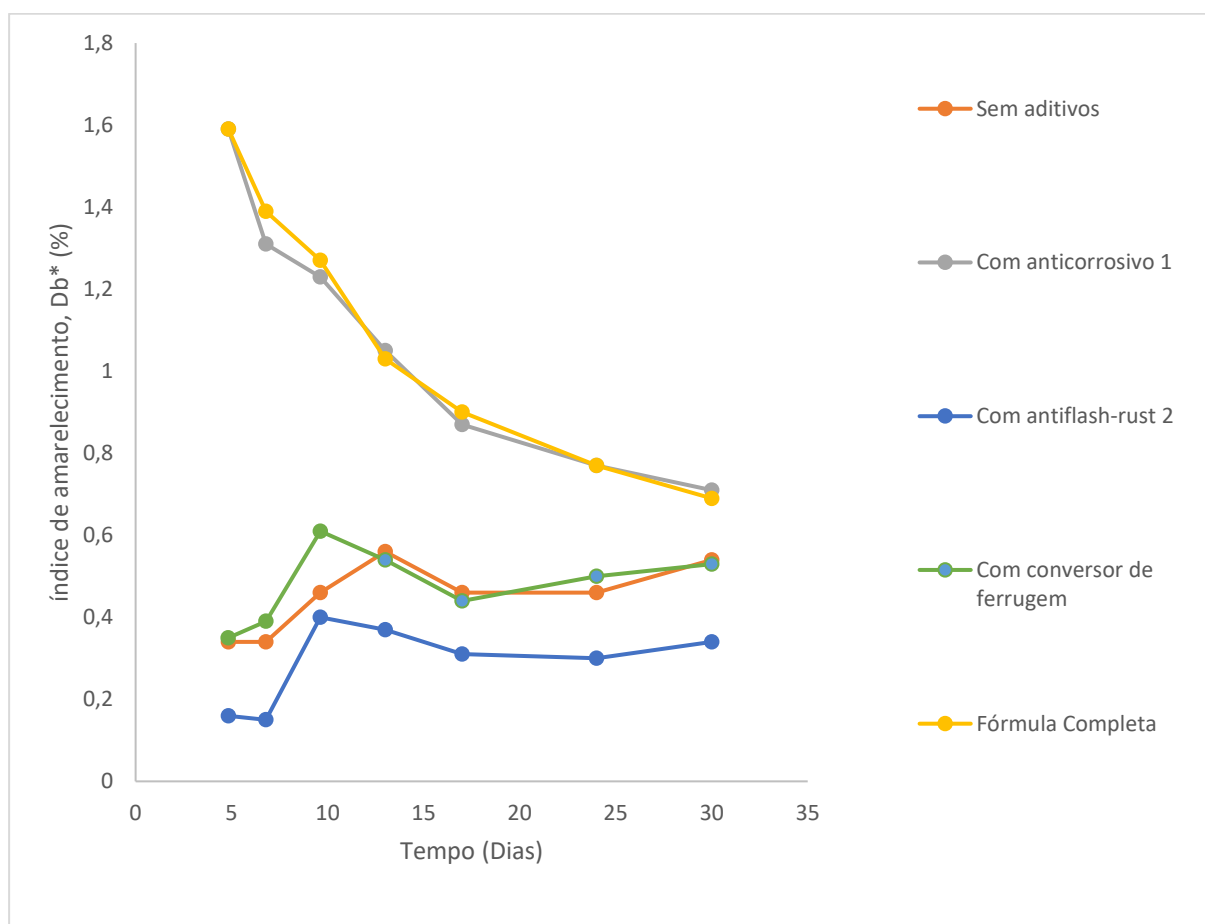


Figura 4.8: Representação do índice de amarelecimento, em %, em função do tempo, em dias, o ensaio C.2: sem aditivos, com anticorrosivo 1, com *antiflash-rust 2*, com conversor de ferrugem e com fórmula completa.

Pela observação do gráfico apresentado na Figura 4.8, é de notar que o ensaio sem a adição dos três aditivos apresenta um índice de amarelecimento baixo, aproximadamente 0,54%, o que nos permite aferir que o amarelecimento está a ser causado por uma das novas matérias-primas adicionadas na formulação do esmalte. Em seguida, pela análise das retas representativas dos ensaios com *antiflash-rust 2* e conversor de ferrugem, verifica-se que ambos apresentam índices de amarelecimento relativamente baixos, 0,34 e 0,53%, e semelhantes ao valor apresentado pelo ensaio sem aditivos adicionados. Posteriormente, observando as retas que representam o ensaio que contém o anticorrosivo 1 e o que contém a fórmula completa, verifica-se que estas têm um comportamento semelhante, apresentando inicialmente índices de amarelecimento elevados, 1,59%. Com o passar do tempo, depois de 30 dias, o ensaio anticorrosivo 1 e o ensaio com a fórmula completa apresentam valores de índice de amarelecimento de 0,70 e 0,69%, respetivamente, contudo, continuam a apresentar índices de amarelecimento superiores aos restantes ensaios. Isto permite concluir que o anticorrosivo 1 está a causar o amarelecimento da película, e, por isso, surge a necessidade de alterar este aditivo. Aqui, a possibilidade seria voltar a testar o anticorrosivo 2, que provocou floculação no ensaio 1, e verificar se o mesmo é incompatível com as matérias-primas que compõe o ensaio C.2, ou então pesquisar um novo aditivo anticorrosivo para tintas aquosas e testá-lo para analisar se seria eficaz na proteção contra a corrosão sem provocar a degradação da película. No entanto, verifica-se que, com o passar do tempo, o índice de amarelecimento do ensaio anticorrosivo 1 e do ensaio que contém a fórmula completa tende a diminuir, mesmo continuando a ser superior aos restantes ensaios. Este fenómeno pode significar que o aditivo anticorrosivo 1 vai estabilizando com o tempo, ou pode ser resultado da resina C. Esta resina possui uma elevada resistência contra o amarelecimento e esse resultado pode ser demonstrado pela diminuição do amarelecimento com o passar dos dias, ou seja, a resina pode atuar pela inibição do amarelecimento das matérias-primas adicionadas à medida que o tempo vai passando, até conseguir estabilizar o valor deste índice.

4.1.7. Aplicabilidade

A aplicabilidade é um parâmetro que avalia o modo como a tinta é aplicada e as características observadas durante a aplicação, como a facilidade de espalhamento, a lacagem e existência de microespumas.

Desenvolvimento de um Esmalte Aquoso direto à Ferrugem

No que concerne aos padrões, tanto o padrão da concorrência B como o de base solvente apresentam uma excelente lacagem, onde não são visíveis defeitos. Em relação à aplicação, ambos são de fácil aplicação, uma vez que fornecem um fácil espalhamento sobre a superfície de aplicação. Já o esmalte da concorrência A fornecia uma má lacagem, porque eram visíveis marcas da trincha sobre toda a superfície do substrato. No entanto, debitava uma boa espessura de camada de tinta durante o momento da aplicação, permitindo uma boa aplicabilidade.

Relativamente ao ensaio A.2, este possui uma lacagem insuficiente, uma vez que é possível observar algumas marcas deixadas pela trincha durante o momento de aplicação do esmalte, não permitindo a uniformização completa. Para além disso, é também visível a existência de microespumas e bolhas de ar que são defeitos que têm influência na lacagem.

Em relação ao ensaio B.4 e C.2, a lacagem observada foi boa em ambos os ensaios, uma vez que não são visíveis nenhum tipo de defeitos. Ao contrário do demonstrado pelo ensaio A.2, nestes ensaios já não se observam espumas nem bolhas de ar na superfície do filme, o que contribui para uma uniformização da tinta e, conseqüentemente, influência na qualidade da lacagem.

Em termos de aplicabilidade, os três ensaios são de fácil espalhamento sobre o substrato, e debitavam uma boa espessura de camada durante o momento de aplicação.

Com o intuito de perceber o comportamento reológico dos esmaltes fabricados, estes foram colocados no Reómetro. Este permite a análise reológica da tinta em quatro fases: armazenamento e transporte, escorrimento após a aplicação, aplicação à trincha e a rolo e aplicação à pistola. Na Figura 4.9 podemos observar o gráfico que exemplifica o comportamento reológico de uma tinta, apresentando as várias fases do comportamento.

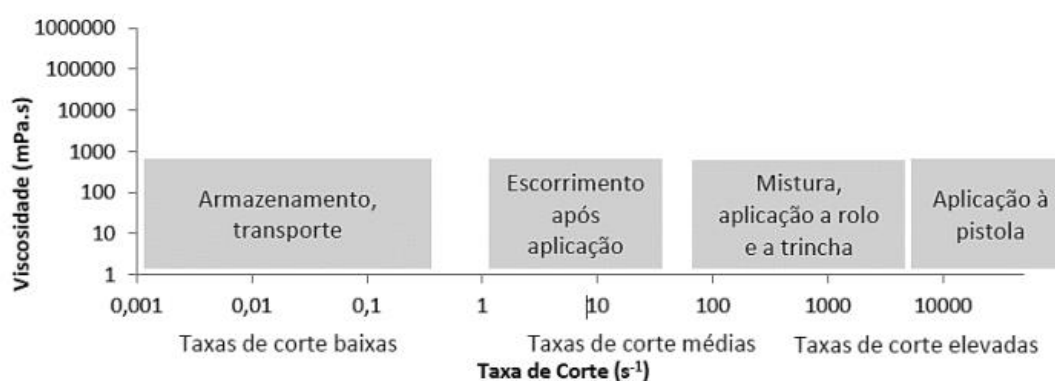


Figura 4.9: Gráfico da viscosidade, em mPa.s, em função da taxa de corte, em s⁻¹, para as diversas fases representativas de um comportamento reológico de uma tinta (Cerqueira A. R., 2016)

Na Figura 4.10 é possível observar o comportamento reológico dos esmaltes fabricados nos ensaios A.2, B.4 e C.2, bem como o comportamento reológico de dois esmaltes da concorrência, A e B.

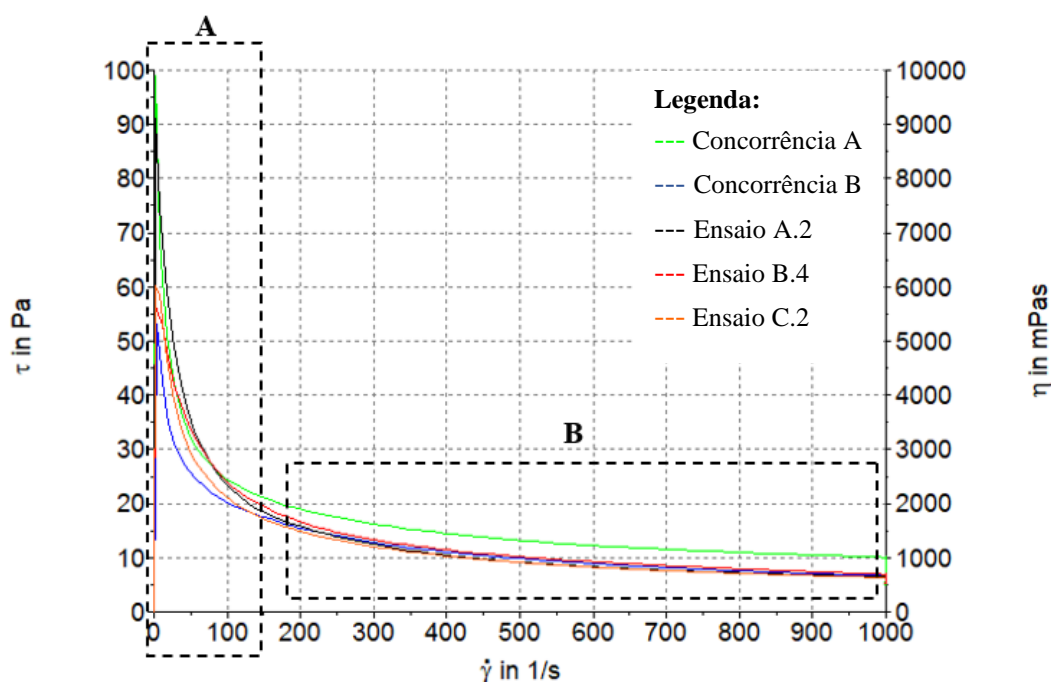


Figura 4.10: Representação da viscosidade, em Pa e em mPa.s, em função da tensão de corte, em s^{-1} , para os ensaios, A.2, B.4 e C.2, e para os padrões da concorrência, A e B.

Para uma melhor compreensão dos perfis reológicos dos esmaltes em análise, o gráfico representado na Figura 4.10 foi dividido em duas secções, A e B. A zona A remete para zonas de baixas tensões de corte, permitindo compreender o comportamento dos esmaltes durante a fase do armazenamento e transporte. A zona B representa o comportamento reológico para altas tensões de corte, ou seja, a forma como os esmaltes se comportam durante o momento da aplicação.

Relativamente à zona A, verifica-se que o esmalte da concorrência A e o ensaio A.2 apresentam viscosidades iniciais elevadas, entre 90 e 100 Pa, para uma tensão de corte de $0 s^{-1}$. Em relação aos ensaios, B.4 e C.2, e ao esmalte B estes apresentam uma viscosidade mais baixa, entre 50 e 60 Pa, para o mesmo valor de tensão de corte. Denota-se que, com o aumento da tensão de corte, as viscosidades dos esmaltes vão diminuindo, sendo que, para um valor de $100 s^{-1}$ apresentam um comportamento semelhante entre eles. É na zona A que se quantifica a viscosidade do produto, com o auxílio de um viscosímetro, em KU.

No que concerne à zona B representada também na Figura 4.9, e correspondente à fase de aplicação, verifica-se que o esmalte da concorrência B, bem como os três ensaios, A.2, B.4 e C.2, apresentam comportamentos semelhantes. Para taxas de cisalhamento médias a elevadas, os quatro esmaltes referidos apresentam viscosidades de 10 Pa. Já o esmalte da concorrência A apresenta uma viscosidade ligeiramente mais elevada, 13 Pa, para as mesmas taxas de corte, ou seja, este esmalte apresenta uma viscosidade mais elevada, comparativamente com os restantes. Neste caso, o facto de possuir uma elevada viscosidade em altas tensões de corte é uma vantagem, uma vez que, durante a aplicação, consegue-se debitar mais camada para o substrato, que é uma característica pretendida neste produto para conferir uma maior proteção.

Os ensaios A.2, B.4, C.2, e o esmalte da concorrência B têm uma viscosidade menor, comparado com o esmalte da concorrência A, para altas tensões de corte, o que faz com que debitem menos camada durante o momento da aplicação. Assim, o objetivo seria aproximar o produto em desenvolvimento do perfil reológico do esmalte A, permitindo debitar maior camada durante o momento da aplicação e, conseqüentemente, no caso específico deste produto, conferir maior proteção ao substrato. Para isso, a alternativa seria efetuar um reajuste das fórmulas dos ensaios A.2, B.4 e C.2, no sentido de aumentar a percentagem mássica de espessante que intervém no aumento da viscosidade a altas tensões de corte. No caso dos ensaios referidos, seria necessário aumentar a percentagem mássica de espessante E nos ensaios A.2 e C.2 e do espessante A no ensaio B.4.

5. Conclusão e Sugestão de trabalhos futuros

A presente dissertação teve como principal objetivo o desenvolvimento de um esmalte aquoso direto à ferrugem. Pretendia-se um produto que convertesse a ferrugem pré-existente, fornecesse uma boa proteção anticorrosiva a longo prazo e que inibisse a ferrugem instantânea. Para efeitos de comparação, analisaram-se três produtos comercializados, dois esmaltes de base aquosa da concorrência e o esmalte de base solvente da Fábrica de Tintas 2000.

No decorrer do projeto testaram-se várias matérias-primas cruciais para o desenvolvimento do produto, nomeadamente três resinas, seis espessantes e quatro dispersantes. No que concerne aos aditivos específicos contra a corrosão, testaram-se dois anticorrosivos, dois *antiflash-rust* e um conversor de ferrugem.

Os esmaltes fabricados com a resina A e B apresentaram resultados satisfatórios, no que diz respeito à proteção contra a corrosão, contrariamente ao que acontece no esmalte fabricado com a resina C, que apresentou maus resultados no que diz respeito à proteção anticorrosiva. Relativamente à degradação de película seca dos três esmaltes, verificou-se que o ensaio C.2, fabricado com a resina C, foi o ensaio que apresentou a menor perda de brilho (60,2%) e índice de amarelecimento (0,70%).

Os três aditivos específicos contra a corrosão, anticorrosivo, *antiflash-rust* e conversor de ferrugem, foram testados individualmente no ensaio C.2, em comparação com o mesmo ensaio com e sem aditivos. Com esta análise verificou-se que o aditivo anticorrosivo provocava um amarelecimento da película (0,69%) e uma perda de brilho elevada (61,9%), comparativamente com os outros dois aditivos testados, o que não era de esperar uma vez que o ensaio foi realizado com a resina C.

No que concerne à aplicabilidade, os três ensaios demonstraram uma boa facilidade de espalhamento, aquando da aplicação, e debitavam uma boa espessura de camada. Relativamente à lacagem, o ensaio A.2 apresentou uma lacagem insuficiente, contrariamente aos outros dois ensaios, em que foi observada uma boa lacagem. No que diz respeito à espessura de camada debitada pela tinta, os três ensaios apresentaram um comportamento ligeiramente pior, comparativamente com o esmalte da concorrência A.

Dos três ensaios, A.2, B.4 e C.2, o que apresentou um melhor comportamento na conversão de ferrugem e proteção anticorrosiva foi o ensaio A.2. Este ensaio apresentou uma performance semelhante ao comportamento observado nos dois padrões da concorrência. O esmalte de base

solvente foi o que apresentou o melhor comportamento contra a corrosão, comparativamente com os restantes ensaios analisados.

Desta forma, aconselha-se a continuidade do trabalho com base no ensaio A.2, uma vez que este apresentou a melhor performance contra a corrosão, mas utilizando um anticorrosivo diferente no fabrico do esmalte, para evitar a degradação da película seca. Para isso, conversou-se com diferentes fornecedores e explicou-se que se pretende testar um aditivo anticorrosivo com uma elevada proteção anticorrosiva e, ao mesmo tempo, que não provoque índices de amarelecimento elevados nem perdas de brilho. Para além disto, caso não seja possível obter um anticorrosivo que, simultaneamente, cumpra os dois objetivos referidos, começou-se a pesquisar aditivos contra os raios UV, para inibir elevados índices de amarelecimento e perdas de brilho na película seca. Depois de obtidas as matérias-primas, recomenda-se a repetição da formulação A.2 para perceber se seria possível otimizar o ensaio com as matérias-primas testadas.

Referências Bibliográficas

- APT. (25 de Fevereiro de 2022). *Associação Portuguesa de Tintas*. Obtido de <http://www.aptintas.pt/index.aspx>.
- Bieleman, J. (2000). *Additives for Coatings*. Wiley-VCH.
- Borges, D. (2020). *Otimização de Tintas Aquosas: Estudo da influência de matérias primas na patologia snail trail*. Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, ramo de Energia e Biorrefinaria.
- Brock, T., Groteklaes, M., & Mischke, P. (2010). *European Coatings Handbook*. Hannover: Vincentz Network.
- Cerqueira, A. R. (2016). *Influência da adição de corantes na reologia de uma tinta decorativa aquosa*. Dissertação submetida requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.
- Cerqueira, S. I. (2018). *Estudo de novas tecnologias que permitam desenvolver um esmalte aquoso para aplicação em madeira com excelente desempenho*. Dissertação submetida na Universidade do Minho para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Biológica.
- Gil, V. (2008). *Corrosão*. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos editora S.A.
- Goldshmidt, A., & Streitberger, H.-J. (2007). *Basics of Coating Technology*. Hannover: Vincentz Network.
- ISO 4618: *Paints and Varnishes - Terms and Definitions*. (2016). Obtido de <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:4618:ed-1:v1:en>.
- IUPAC. (2022). *Corrosion - IUPAC*. Obtido de <https://goldbook.iupac.org/terms/view/C01351>.
- Koleske, J. V. (2012). *Paint and Coating Testing Manual: Fifteenth Edition of the Gardner-Sward Handbook*. ASTM Internacional.
- Lopes, A. A. (2009). *Avaliação de uma gama comercial de pigmentos anticorrosivos num sistema de pintura a seleccionar*. Dissertação submetida na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, Lisboa.
- Mannari, V., & Patel, C. J. (2015). *Understanding Coatings Raw Materials*. Hannover: Vincentz Network.
- Marques, F. (2013). *Tecnologias de aplicação de pinturas e patologias em paredes de alvenaria e elementos de betão*. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Civil.

- Marrion, A. (2004). *The Chemistry and Physics of Coating*. The Royal Society of Chemistry.
- Nogueira, J. L. (2008). *Noções Básicas de Tintas e Vernizes - Volume 1*. Porto: ARCP - Associação Rede Competência em Polímeros.
- Sander, J., Kirmaier, L., Manea, M., Shchukin, D., & Skorb, E. (2010). *Anticorrosive Coatings*. Hanover: Vincentz Network.
- Silva, D. T. (2017). *Desenvolvimento de formulação de esmalte sintético com propriedades anticorrosivas*. Dissertação submetida para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica.
- Stoye, D., & Freitag, W. (1998). *Paints, Coatings and Solvents*. Wiley-VCH.
- Strivens, T. A., & Lambourne, R. (1999). *Paint and Surface Coatings: Theory and Practice* (2ª Edição ed.). Woodhead Publishing.
- Talbert, R. (2008). *Paint Technology Handbook*. Taylor & Francis Group.
- Tintas 2000 S.A. (17 de Fevereiro de 2022). Obtido de <https://tintas2000.pt/home/empresa47/>.

Anexos

Anexo A – Características das Matérias-primas

Na Tabela A1 estão presentes algumas propriedades típicas das três resinas testadas.

Tabela A 1: Propriedades típicas das três resinas testadas no fabrico do esmalte aquoso direto à ferrugem.

Resina	Ligante	Sólidos (%)	TMFF (°C)	pH
Resina 1	Acrílico	46 – 48	16	8,0 – 9,0
Resina 2	Acrílico	42 - 44	14	7,5 – 8,5
Resina 3	Acrílico	45	< 3	7,5 – 8,5

Na Tabela A 2 representam-se algumas propriedades típicas dos espessantes testados.

Tabela A 2: Propriedades típicas dos quatro espessantes testados no fabrico do esmalte aquoso direto à ferrugem.

Espessante	Substância ativa (%)	Massa volúmica (g/cm ³)	pH
Espessante 1	25	1,04	6,5
Espessante 2	40	1,07	6,5
Espessante 3	20	1,03	-
Espessante 4	20	1,04	8,0
Espessante 5	30	1,05	-
Espessante 6	30	1,03	-

Na Tabela A 3 estão representadas algumas propriedades típicas dos dispersantes utilizados.

Tabela A 3: Propriedades típicas dos quatro dispersantes testados no fabrico do esmalte aquoso direto à ferrugem.

Dispersante	Substância ativa (%)	Massa volúmica	pH
Dispersante 1	40	1,00	aproximadamente 8,0
Dispersante 2	25	1,10	10,4
Dispersante 3	40	1,07	6,5
Dispersante 4	39	1,20	7,5

Anexo B – Matérias-primas a testar/selecionar

Na Tabela B.1 estão presentes as formulações utilizadas no fabrico dos ensaios.

Tabela B 1: Formulações utilizadas no fabrico do esmalte aquoso direto à ferrugem para os vários ensaios.

Matérias-primas (%)	Ensaio											
	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	
Água	8,56	9,15	8,78	8,88	9,17	8,39	9,19	8,74	8,72	8,78	8,98	
Resina A	54,81	56,70	54,80	55,00	56,00	-	-	-	-	-	-	
Resina B	-	-	-	-	-	54,80	54,80	54,80	54,80	-	-	
Resina C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	56,00	55,00	
Dispersante A	-	-	1,46	1,46	2,00	-	1,46	1,46	1,46	-	-	
Dispersante B	-	-	-	-	-	1,35	-	-	-	1,50	1,50	
Dispersante C	1,45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Dispersante D	-	0,80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Agente neutralizante	0,25	0,20	0,20	0,21	0,21	0,25	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	
Coalescente A	1,83	1,90	1,80	1,80	1,80	1,83	1,90	2,20	2,20	-	-	
Coalescente B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,50	2,50	
Anti-espuma A	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	-	-	
Anti-espuma B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,20	0,20	
Anti-espuma C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	1,00	
Espessante A	-	-	2,20	0,50	0,30	-	-	-	2,20	-	-	
Espessante B	-	-	0,27	0,20	0,07	-	-	-	0,27	-	-	
Espessante C	-	-	-	-	-	1,00	-	-	-	2,50	-	
Espessante D	-	-	-	-	-	0,10	-	-	-	0,10	-	
Espessante E	0,55	2,00	-	-	-	-	2,00	2,20	-	-	2,20	
Espessante F	0,27	0,27	-	-	-	-	0,27	0,27	-	-	0,20	
Carga A	18,30	18,30	18,30	18,30	18,30	18,30	18,30	18,30	18,30	-	-	
Carga B	7,30	4,00	5,54	7,00	5,60	7,30	5,20	7,00	7,00	-	-	
Carga C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	19,00	20,00	
Carga D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	1,20	
Molhante B	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	-	-	
Co-solvente	1,83	1,83	1,80	1,00	1,00	1,83	1,83	-	-	1,60	1,60	
Aditivo para o tempo aberto A	-	-	-	0,80	0,70	-	-	-	-	-	-	
Aditivo para o tempo aberto B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,50	0,50	
Aditivo Anti-Sedimentação	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,20	0,20	
Aditivo para lacagem	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,15	0,15	
Biocida A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,15	0,15	
Biocida B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,15	0,15	
Biocida C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,50	0,30	
Aditivo anticorrosivo A	2,47	2,47	2,47	2,47	2,47	-	2,47	2,47	2,47	2,47	2,47	
Aditivo anticorrosivo B	-	-	-	-	-	2,47	-	-	-	-	-	
Aditivo <i>antiflash-rust</i> A	1,00	1,00	1,00	1,00	-	-	1,00	1,00	1,00	-	-	
Aditivo <i>antiflash-rust</i> B	-	-	-	-	1,00	1,00	-	-	-	1,00	1,00	
Aditivo conversor de ferrugem	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	
Soma	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100,00	

Desenvolvimento de um Esmalte Aquoso direto à Ferrugem

Na Tabela B.2 estão representados os valores obtidos durante a caracterização dos ensaios efetuados.

Tabela B 2: Caracterização de todos os ensaios realizados.

Caraterística	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2
Viscosidade (KU)	111	121	>130	>140	102	-	92	105	121	101	122
Moagem (H)	3	6	7	6	7	-	7	6	7	7	7
Brilho (UB)	25,3	43	-	-	34	-	-	-	24,5	59	59
Brancura	87,81	86,94	-	-	90,11	-	-	88,78	88,74	89,75	83,95
Razão de contraste	95,98	94,84	-	-	96,27	-	-	94,66	97,44	94,58	96,64
Sedimentação	Não	Não	-	-	Não	-	Sim	Sim	Sim	Não	Não

Anexo C – índice de Amarelecimento

Na Tabela C.1 estão presentes os valores de índice de amarelecimento, em %, relativos aos vários dias de exposição na câmara de envelhecimento acelerado, para os três ensaios e para os padrões de concorrência A e B e padrão de base solvente.

Tabela C 1: Valores de índice de amarelecimento, em %, dos ensaios e padrões, para os vários dias de exposição na câmara de envelhecimento acelerado QUV.

Ensaio	Tempo (Dias)	Db* (%)
Concorrência A	7	0,23
	10	0,25
	27	0,72
	29	0,87
	32	0,94
Concorrência B	7	0,83
	10	0,90
	32	1,03
Padrão de base solvente	6	-0,03
	9	0,19
	26	0,01
	28	0,17
	32	0,37
Ensaio A.2	7	2,26
	10	1,99
	32	1,48
Ensaio B.4	6	1,20
	9	1,38
	32	1,95
Ensaio C.2	5	1,59
	7	1,39
	10	1,27
	13	1,03
	17	0,90
	24	0,77

Desenvolvimento de um Esmalte Aquoso direto à Ferrugem

30	0,69
----	------

Na Tabela C.2 estão representados os valores de índice de amarelecimento, em %, do ensaio C.2 para os vários dias de exposição na câmara de envelhecimento acelerado QUV.

Tabela C 2: Valores de índice de amarelecimento, em %, do ensaio C,2, para os vários dias de exposição na câmara de envelhecimento acelerado QUV.

Ensaio	Tempo (Dias)	Db* (%)
<i>Com antiflash-rust 2</i>	5	0,16
	7	0,15
	10	0,40
	13	0,37
	17	0,31
	24	0,30
	30	0,34
<i>Sem Aditivos</i>	5	0,34
	7	0,34
	10	0,46
	13	0,56
	17	0,46
	24	0,46
	30	0,54
<i>Com anticorrosivo 1</i>	5	1,59
	7	1,31
	10	1,23
	13	1,05
	17	0,87
	24	0,77
	30	0,71
<i>Fórmula completa</i>	5	1,59
	7	1,39
	10	1,27
	13	1,03
	17	0,90

Desenvolvimento de um Esmalte Aquoso direto à Ferrugem

	24	0,77
	30	0,69
	5	0,35
	7	0,39
	10	0,61
Com conversor de ferrugem	13	0,54
	17	0,44
	24	0,50
	30	0,53