



**Universidade do Minho**

Escola de Engenharia

Sara Isabel Pimenta Cerqueira

**Estudo de novas tecnologias que permitam desenvolver um esmalte aquoso para aplicação em madeira com excelente desempenho**

Dissertação de Mestrado Integrado  
em Engenharia Biológica  
Ramo de Tecnologia Química e Alimentar

Trabalho efetuado sob a orientação do  
**Professor Doutor José António Teixeira**  
(Universidade do Minho)  
e do  
**Engenheiro Vasco Lopes**  
(CIN – Corporação Industrial do Norte)

## **Declaração de Reprodução**

Nome: Sara Isabel Pimenta Cerqueira

Título dissertação: Estudo de novas tecnologias que permitam desenvolver um esmalte aquoso para aplicação em madeira com excelente desempenho

Orientadores: Professor Doutor José António Teixeira (Universidade do Minho)

Engenheiro Vasco Lopes (CIN, Corporação Industrial do Norte, S.A.)

Ano de conclusão: 2018

Designação do Mestrado: Mestrado em Engenharia Biológica – Ramo Tecnologia Química e Alimentar

DE ACORDO COM A LEGISLAÇÃO EM VIGOR, NÃO É PERMITIDA A REPRODUÇÃO DE QUALQUER PARTE DESTA TESE/TRABALHO

Universidade do Minho, 15/10/2018

Assinatura: \_\_\_\_\_

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer, em primeiro lugar, ao centro I&D da CIN, Corporação Industrial do Norte, S.A., na pessoa do Eng.º João Machado, por me ter concedido a oportunidade de realizar a minha dissertação numa tão prestigiada empresa.

Ao Eng.º Vasco Lopes, meu orientador na empresa, agradeço a constante disponibilidade, confiança depositada, boa disposição e acompanhamento que sempre me deu e transmitiu, assim como as palavras de motivação que sempre me disse.

À Eng.ª Filomena Braga, agradeço o interesse que sempre demonstrou pelo meu trabalho, pelo entusiasmo e confiança e, acima de tudo, por exigir de mim sempre o melhor possível.

Ao Professor Doutor José Teixeira, meu orientador na Universidade do Minho, agradeço a disponibilidade e apoio que sempre me mostrou e ofereceu.

Agradeço também à Eng.ª Fernanda Oliveira, Eng.ª Manuela Azevedo e Dr.ª Carina Sousa, por terem acreditado no meu potencial para a realização da dissertação, assim como pela oportunidade concedida.

Agradeço a todos os colaboradores do centro I&D, pelo acolhimento e simpatia. Em particular, quero agradecer ao Manel, à Cris, à Sandra, à Nocas, ao Pedro, ao Sr. Amorim e Sr. Carlos, à Mariana e à Florisa, colaboradores do laboratório de Decorativos, por me terem ajudado sempre que precisei, por estarem sempre disponíveis para me ensinarem e pelos muitos bons momentos de companheirismo e boa disposição.

Aos meus colegas estagiários, Telmo, Pedro, Carolina, Flávia, Ritinha, Inês e, especialmente à Sofia, obrigada pelas conversas descontraídas à hora do almoço.

Ao grupo das boleias, Emanuel, Duarte, Juliana e Cátia, obrigada pelos momentos de descontração e gargalhadas. À Juliana e, em especial, à Cátia, obrigada por desde o primeiro momento me terem ouvido e terem sido essenciais para que eu conseguisse realizar o estágio.

Obrigada aos meus amigos, aqueles que durante os últimos 5 anos me acompanharam e permitiram viver e partilhar momentos fantásticos e inesquecíveis.

Ao Rodrigo, obrigada por me teres ouvido sempre e em qualquer circunstância. Obrigada por acreditares tanto em mim e achares que consigo alcançar o que quer que seja a que me proponho. O teu apoio incondicional foi essencial e insubstituível.

À minha família, obrigada por celebrarem comigo as minhas conquistas e me incentivarem a ultrapassar todos os obstáculos.

Agradeço finalmente ao meu irmão, ao meu pai e à minha mãe, por me terem ouvido nos momentos mais difíceis, por me ajudarem a relativizar as minhas preocupações e, acima de tudo, acreditarem no meu trabalho e nas minhas ambições. Obrigada por todo o esforço que sempre fizeram para me ver alcançar este grande objetivo.

Muito obrigada a todos!

## RESUMO

A madeira é um material natural, sustentável e ecológico largamente usado como um material de construção. No entanto, é muito mais facilmente degradado por fatores ambientais, dos quais são exemplo os microrganismos, a água e a radiação solar, do que qualquer outro material.

Os revestimentos para a madeira, incluindo os produtos de acabamentos como os esmaltes, servem e têm os principais objetivos de decorar, dando a aparência desejada, e proteger a sua superfície. Ao selecionar-se um acabamento, deve considerar-se a aparência, a proteção e a facilidade de limpeza, assim como as propriedades da superfície da madeira que podem afetar a aplicação e desempenho do acabamento, isto é, a sua vida útil. Para que esta seja o mais longa possível é fundamental que as condições ambientais, no caso da madeira exterior, juntamente com a própria estrutura deste substrato e os demais fatores a ela extrínsecos sejam tidas em conta, para que a performance dos revestimentos seja resistente a estes parâmetros e possa desempenhar as funções para as quais o produto é desenvolvido.

Desta forma, o presente projeto teve como intuito estudar e analisar diversos ligantes existentes no mercado indicados para a formulação deste tipo de produto, de modo a selecionar aqueles que apresentem a máxima resistência à radiação ultravioleta, em particular, possível.

Estudaram-se dois diferentes tipos de ligantes, acrílicos e alquídicos, de onde se concluiu que os que apresentaram melhor comportamento face ao envelhecimento acelerado, que envolveu a exposição à radiação ultravioleta, foram os ligantes acrílicos. Também a tendência para o amarelecimento dos produtos formulados com estes ligantes foi melhor do que a constatada com os ligantes alquídicos. Nos esmaltes desenvolvidos com ligantes acrílicos, dois, em particular, evidenciaram-se pela boa performance geral que apresentaram relativamente aos diversos parâmetros estudados e avaliados no estudo.

Por este ser bastante preliminar e breve para o tipo de trabalho exigido, deve ser salientado que as formulações usadas para o desenvolvimento de todos os esmaltes devem sofrer alterações, para ser otimizado, por exemplo, o tempo aberto dos mesmos, entre outros aspetos.

**Palavras-Chave:** Ligantes, Esmaltes aquosos, Radiação Ultravioleta



## **ABSTRACT**

Wood is a natural, sustainable and eco-friendly type of material, widely used as a construction material. However, it's much more easily degraded by environmental aspects, such as microorganisms, water and sunlight, than any other type of construction material.

Wood coatings, including enamels, have the purpose to decorate, giving the desired appearance, and protect wood. By selecting a coating, it must be considered its protection functions as well as the main factors that affect coatings performance on wood, which means, it's useable life. To make this as long as possible, it is essential that weathering conditions, together with the type of wood and other variables, are taken into account, to allow the best performance and resistance for the developed product.

Therefore, this project aims to study different types of binders in the market, specific for the type of product wanted, and select those who present the best resistance to artificial weathering conditions, especially to UV-light.

Acrylic and alkyd binders were studied, revealing that acrylic ones exhibited the best resistance and behavior on artificial weathering. The yellowing tendency of products formulated with this type of binders were better than alkyd ones. Two acrylic binders reported a good overall performance giving the analyzed characteristics.

Giving the fact that this project was very short and of preliminary assessment, it must be emphasized, however, that the formulations used should be modified, in order to achieve better values in, for instance, open time, among others.

**Keywords:** Binders, Waterbased products, UV-light





## ÍNDICE

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vii
Índice de Figuras.....	xiii
Índice de Tabelas.....	xv
Lista de Abreviaturas , Siglas e Símbolos.....	xvii
Capítulo I – Introdução.....	1
1.1    Motivação e Enquadramento do Projeto.....	1
1.2    Objetivos do projeto.....	1
1.3    Apresentação da Empresa.....	2
Capítulo II – Revisão da Literatura.....	3
2.1    Tintas.....	3
2.1.1    Pigmentos.....	3
2.1.2    Ligante – Veículo fixo.....	4
2.1.3    Cargas.....	5
2.1.4    Aditivos.....	6
2.1.5    Solventes e Diluentes.....	6
2.2    Processo de fabrico.....	7
2.2.1    Pesagem.....	8
2.2.2    Mistura/Fase de dispersão ou moagem.....	8
2.2.3    Fase de acabamento.....	10
2.2.4    Filtração.....	10
2.2.5    Controlo de qualidade.....	10
2.2.6    Enchimento/Rotulagem.....	11
2.3    Principais parâmetros para a formulação de tintas.....	11
2.3.1    Teor de sólidos (em peso e em volume).....	11
2.3.2    Concentração volumétrica de pigmento (CVP).....	11
2.3.3    Temperatura mínima de formação de filme (TMFP).....	12

2.4	Esmaltes.....	13
2.4.1	Ligantes acrílicos .....	14
2.4.2	Ligantes alquídicos .....	15
2.5	Aplicação de tintas em madeira.....	16
2.6	Fatores que afetam a qualidade de revestimentos em madeira .....	16
2.6.1	Estrutura da madeira .....	17
2.6.2	Humidade .....	17
2.6.3	Radiação Ultravioleta .....	18
2.6.4	Radiação infravermelha (calor).....	19
2.6.5	Forças mecânicas.....	19
2.6.6	Fatores químicos .....	19
2.6.7	Choques físicos e térmicos .....	20
2.6.8	Fatores biológicos.....	20
Capítulo III – Descrição Técnica .....		23
3.1	Caracterização dos esmaltes fabricados .....	23
3.1.1	Massa volúmica.....	23
3.1.2	Viscosidade Stormer .....	23
3.1.3	Viscosidade de Cone e Prato.....	23
3.1.4	pH.....	23
3.1.5	Leveling.....	24
3.1.6	Opacidade seca/ Razão de contraste .....	24
3.1.7	Brilho .....	24
3.1.8	Índice de Brancura ( <i>W</i> ) e de Amarelecimento ( <i>Y</i> ) .....	25
3.1.9	Escorridos .....	25
3.1.10	Estabilidade acelerada .....	25
3.1.11	Tempo Aberto.....	26
3.1.12	Avaliação de Odor.....	26
3.1.13	Secagem .....	26
3.1.14	Resistência de uma película de tinta à água líquida e amoníaco .....	27
3.1.15	Resistência à marcação dos dedos .....	27

3.1.16	Avaliação da resistência à pegajosidade de uma película de tinta ( <i>Blocking</i> ) .....	27
3.1.17	Aderência/Quadrícula.....	28
3.1.18	Aplicação Rolo e Trincha.....	28
3.1.19	Rendimento 98 % .....	28
3.1.20	Resistência ao choque dos revestimentos .....	28
3.1.21	Temperatura mínima de formação de película.....	29
3.1.22	Resistência UV-A.....	29
3.1.23	Alongamento de um revestimento orgânico provocado por um mandril cônico .....	29
3.1.24	Dureza Persoz .....	29
Capítulo IV – Resultados e Discussão .....		31
4.1	Desenvolvimento dos esmaltes .....	31
4.2	Caracterização em fase líquida .....	32
4.2.1	Estabilidade acelerada .....	33
4.3	Caracterização durante aplicação .....	36
4.4	Caracterização após aplicação.....	37
4.4.1	Envelhecimento Acelerado .....	44
Capítulo V – Conclusões .....		55
Referências Bibliográficas .....		57
Anexo A – Resultados do desenvolvimento dos esmaltes .....		59
Anexo B – Resultados da caracterização em fase líquida .....		60
Anexo C – Resultados da caracterização durante aplicação .....		68
Anexo D – Resultados da caracterização após aplicação.....		69



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Geometria do equipamento de dispersão para condições ótimas (adaptado de <i>CIN, 2016</i> )... 9	9
Figura 2 - Régua de moagem do tipo Hegman ( <i>Amazon, 2018</i> )..... 10	10
Figura 3 - Variação do brilho a 60° num período de três semanas..... 45	45
Figura 4 - Variação do índice de amarelecimento num período de três semanas. .... 46	46
Figura 5 - Variação do brilho a 60° durante um período de exposição à radiação UV de quatro semanas. ..... 47	47
Figura 6 - Variação do índice de amarelecimento durante um período de exposição à radiação UV de quatro semanas. .... 48	48
Figura 7 - Diminuição dos valores de brilho a 60° em percentagem, após um período de exposição à radiação UV de quatro semanas. .... 50	50
Figura 8 - Aumento dos valores de índice de amarelecimento em percentagem, após um período de exposição à radiação UV de quatro semanas..... 50	50
Figura 9 - Variação do valor de brilho a 60° durante um período de exposição à radiação UV de seis semanas. .... 51	51
Figura 10 - Variação do valor de brilho a 60° durante um período de exposição à radiação UV de seis semanas, para os produtos de referência..... 52	52
Figura 11 - Variação do valor de índice de amarelecimento durante um período de exposição à radiação UV de seis semanas. .... 52	52
Figura 12 - Variação do valor de índice de amarelecimento durante um período de exposição à radiação UV de seis semanas, para os produtos de referência..... 53	53
Figura B1 - Esmalte 21 após ensaio de estabilidade acelerada. .... 61	61
Figura B2 - Esmalte 25 após ensaio estabilidade acelerada, aplicado em carta leneta com uma espessura de 200 µm..... 61	61
Figura D1 - Esmalte 26 após ensaio de resistência ao amoníaco. .... 72	72
Figura D2 - Esmalte 19 na quarta semana de exposição do ensaio de envelhecimento acelerado..... 77	77



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I - Exemplos de aditivos utilizados e adicionados às tintas e respetiva função desempenhada (adaptado de <i>CIN, 2016</i> ).....	7
Tabela II - Propriedades dos ligantes alquídicos relacionadas com o conteúdo em óleo ( <i>ASTM, 1995b</i> ) .....	16
Tabela III - Avaliação ao odor dos esmaltes fabricados e produtos de referência.....	36
Tabela IV - Valores de tempo aberto dos esmaltes fabricados e produtos de referência .....	37
Tabela V - Esmaltes com pior classificação para a variação do índice de amarelecimento após um mês, ao ar e ao escuro .....	39
Tabela VI - Variação percentual da perda de brilho e de aumento do índice de amarelecimento dos esmaltes expostos a envelhecimento acelerado durante três semanas.....	46
Tabela VII - Caracterização dos esmaltes expostos durante três semanas a envelhecimento acelerado	47
Tabela VIII - Caracterização dos esmaltes expostos durante quatro semanas a envelhecimento acelerado .....	48
Tabela IX - Caracterização dos esmaltes expostos durante seis semanas a envelhecimento acelerado	54
Tabela A1 - Teor de sólidos em peso e concentração em pigmento volumétrica dos esmaltes fabricados .....	59
Tabela B1 - Valores do grau, tempo e rotações de dispersão dos esmaltes fabricados.....	60
Tabela B2 - Valores de estabilidade acelerada, para a viscosidade Stormer, índice de amarelecimento e índice de brancura dos esmaltes fabricados e produtos de referência .....	62
Tabela B3 - Valores de estabilidade acelerada, para a razão de contraste, pH e existência de sinérese e depósito dos esmaltes fabricados .....	63
Tabela B4 - Valores de estabilidade acelerada para o brilho a 60° dos esmaltes fabricados .....	64
Tabela B5 - Valores de viscosidade Stormer e Cone e Prato, <i>leveling</i> e escorridos dos esmaltes fabricados e produtos de referência .....	65
Tabela B6 - Valores de massa volúmica, teórica e prática, dos esmaltes fabricados .....	66
Tabela B7 - Valores de tempo de secagem dos esmaltes fabricados e produtos de referência .....	67
Tabela C1 - Classificação da aplicação prática dos esmaltes fabricados e produtos de referência.....	68
Tabela D1 - Valores de brilho a 60°, com respetiva variação numérica e percentual ao ar e ao escuro dos esmaltes fabricados e produtos de referência .....	69

Tabela D2 - Valores de índice de brancura e amarelecimento, com respectiva variação numérica e percentual ao ar e ao escuro dos esmaltes fabricados e produtos de referência.....	70
Tabela D3 - Valores de resistência à marcação dos dedos, à água líquida e ao amoníaco dos esmaltes fabricados e produtos de referência .....	71
Tabela D4 - Valores de razão de contraste e rendimento a 98 % dos esmaltes fabricados e produtos de referência .....	73
Tabela D5 - Valores de aderência (quadrícula), dureza pendular, resistência ao choque e flexibilidade dos esmaltes fabricados e produtos de referência.....	74
Tabela D6 - Valores de TMFP de cada ligante e respectivo esmalte .....	75
Tabela D7 - Valores da variação percentual da perda de brilho e de aumento do índice de amarelecimento dos esmaltes expostos a envelhecimento acelerado durante quatro semanas .....	76
Tabela D8 - Valores da variação percentual da perda de brilho e de aumento do índice de amarelecimento dos esmaltes expostos a envelhecimento acelerado durante seis semanas .....	78



## LISTA DE ABREVIATURAS , SIGLAS E SÍMBOLOS

### Abreviaturas e Símbolos

<i>CVP</i>	Concentração Volumétrica de Pigmento	%
<i>rpm</i>	Rotações por minuto	
<i>UB</i>	Unidades de Brilho	
<i>WI</i>	Whiteness Index/Índice de Brancura	%
<i>YI</i>	Yellowness Index/Índice de Amarelecimento	%
<i>Y</i>	Índice de Refletância	
$\Delta$	Variação	

### Siglas

APT	Associação Portuguesa de Tintas
ASTM	American Society for Testing and Materials
CEPE	<i>European Confederation of Paint, Printing Ink and Artists' Colours Industry</i> /Conselho Europeu de Fabricantes de Tintas
CIN	Corporação Industrial do Norte, S.A.
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
CRGI	<i>Coatings Research Group, Inc.</i> /Grupo de Pesquisa de Revestimentos
EN	<i>European Norm</i> /Norma Europeia
FIPEC	<i>Préservation du Bois</i> / Federação das Indústrias de Tintas, Cor, Colas e Adesivos, Preservação de Madeira
I&D	Investigação e Desenvolvimento
ISO	<i>International Standards Organization</i> /Organização Internacional para Padronização
NP	Norma Portuguesa
R	Produto de Referência (1, 2 ou 3)
TMFP	Temperatura mínima de formação de filme

UK Unidades de Krebs

UV Ultravioleta

## **Expressões do latim**

*et al*      *et alii*      e outros

## **CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO**

### **1.1 Motivação e Enquadramento do Projeto**

A realização do tema proposto – Estudo de novas tecnologias que permitam desenvolver um esmalte aquoso para aplicação em madeira com excelente desempenho – prende-se com a crescente necessidade de inovar, característica da CIN – Corporação Industrial do Norte S.A., e de produzir tintas que sejam benéficas para o meio ambiente assim como garantam longevidade e qualidade quando aplicadas em diversos substratos, sendo neste caso, a madeira.

A preocupação com o ambiente e com a saúde aumentou claramente nas últimas décadas dado que o consumidor é hoje mais informado e mais crítico em relação à utilização de tintas e vernizes do que era nos anos 60 e 70. Também as regulamentações governamentais tornaram cada vez mais importante minimizar a produção de emissões de compostos orgânicos voláteis (COVs) nos revestimentos de madeira, tanto por razões ambientais como pelas relacionadas com a saúde.

Como resultado, a indústria das tintas e os fabricantes têm adotado novas medidas para que os processos sejam otimizados e cujo impacto na sociedade e meio ambiente seja o menor possível, tendo sempre em vista a sustentabilidade. Uma dessas medidas consiste em empregar sistemas baseados em água para uma pegada de emissões mais leve.

Para isso são usadas resinas aquosas, as quais têm sofrido muitas mudanças nas últimas décadas. Embora tenham vindo a ter mais atenção e uso nos últimos anos, tem-se trabalhado no sentido de melhorar a reputação destas, a fim de se alterar a falsa perceção sobre a superioridade dos revestimentos à base de solvente.

Por ser um material natural e bastante variável, a formulação de um produto capaz de desempenhar uma excelente performance em madeira exterior torna-se um desafio, pelos vários fatores que podem afetar o bom desempenho do mesmo, entre eles, a radiação ultravioleta, a humidade, a temperatura ou até os microrganismos.

### **1.2 Objetivos do projeto**

Os objetivos propostos deste projeto prendem-se com a análise de diferentes ligantes existentes no mercado, bem como com o desenvolvimento e caracterização dos esmaltes associados a esses mesmos ligantes. O propósito final é, pois, de selecionar os ligantes que permitam obter a formulação com melhor comportamento relativamente a um bom espalhamento, a uma boa facilidade de aplicação,

que apresente resistência ao *blocking* e ao amarelecimento, não esquecendo a característica mais importante, que se relaciona com a resistência ao ambiente exterior, nomeadamente à radiação ultravioleta.

### **1.3 Apresentação da Empresa**

O projeto descrito nesta dissertação foi realizado e desenvolvido na CIN – Corporação Industrial do Norte, *S.A.*, situada na Maia, mais concretamente na Avenida Dom Mendo.

Em 1917, a marca CIN é utilizada pela primeira vez por uma nova empresa, a Companhia Industrial do Norte, *SARL.*, sendo que, em 1926 é então constituída a CIN.

Tem como principal atividade o desenvolvimento e comercialização de tintas, vernizes e produtos afins e destaca-se pelas várias posições de liderança que assume, nomeadamente em Portugal desde 1992 e na Península Ibérica desde 1995, no que ao negócio das tintas e vernizes diz respeito.

Atua em três grandes segmentos de mercado: Construção civil, Indústria e Proteção anticorrosiva. No que toca ao reconhecimento internacional, figura entre os maiores, assumindo a 21ª e 56ª posições a nível europeu e mundial, respetivamente.

É também membro de diversas associações importantes no setor, donde se destacam a APT – Associação Portuguesa de Tintas, o *CEPE – European Council of the Paint, Printing Ink and Artists*, o *CRGI – Coatings Research Group, Inc.*, ou ainda, a *FIPEC – Fédération des Industries des Peintures, Encres, Couleurs, Colles et adhésifs, Préservation du Bois*.

A CIN encontra-se em vários países, nos quais se comercializam os produtos dos setores acima indicados. Está, atualmente, presente na África do Sul, Angola, Espanha, França, Moçambique, México e Polónia.

O principal objetivo e missão da CIN prende-se com a satisfação da necessidade dos clientes, fornecendo as melhores soluções com a melhor equipa do mercado de tintas e vernizes. É também tido como foco assumir uma posição de liderança nos mercados nos quais intervém, comprometendo-se sempre à excelência no fornecimento de produtos e serviços inovadores e de qualidade.

O cumprimento disto mesmo é visto como fator potenciador de um crescimento na quota de mercado e rentabilidade, conduzindo o negócio com integridade, respeito pela lei e pelo ambiente.

## **CAPÍTULO II – REVISÃO DA LITERATURA**

### **2.1 Tintas**

Ao longo das décadas, as formulações das tintas tornaram-se cada vez mais complexas e hoje os revestimentos não só protegem e embelezam os substratos, como também lhes conferem propriedades funcionais, sendo elas antiderrapantes, isoladoras, condutoras e refletoras, por exemplo. Além disso, contribuem para a durabilidade dos materiais, ajudando dessa forma a economizar recursos naturais (CEPE, 2013).

De acordo com a NP ISO 4618 uma tinta define-se como sendo “um material de revestimento pigmentado que quando aplicado num substrato, forma um filme seco opaco, que tem como função proteger e decorar, ou uma propriedade técnica específica”. É uma mistura constituída por duas fases: uma fase sólida (extrato seco) distribuída numa fase líquida (veículo volátil) (CIN, 2016b), em que são evidenciados cinco principais componentes, sendo que a sua porção varia dependendo das propriedades desejadas para a tinta e aplicação em questão.

Como não funcionam independentemente, dado que interagem física e quimicamente, é fundamental analisar a função de cada um, a fim de ser possível uma melhor compreensão desta interação, de forma a que possam dar as características desejadas à formulação pretendida (Nogueira, 2008). Estes componentes são descritos abaixo, assim como a sua principal função na formulação de uma tinta.

#### **2.1.1 Pigmentos**

Os pigmentos são substâncias sólidas finamente divididas, brancas ou coloridas, e insolúveis no meio no qual estão dispersos (água, solventes e ligantes) (CIN, 2016a, 2016b).

São incorporados nas tintas uma vez que têm a capacidade de conferir cor, opacidade e propriedades importantes, entre elas, a durabilidade, o brilho, inibição de corrosão ou facilidade de dispersão (CIN, 2016b; Epa, 1992). Encontram-se disponíveis como pós secos que podem ser embalados em sacos, cartão ou tambores de fibra, sendo que também podem ser enviados como suspensões e pastas aquosas ou ainda como grânulos (Department of Health and Human Services, 1984).

Os pigmentos têm de ser capazes de suportar a influência do meio em que são empregues, quer durante o fabrico, quer na exposição à intempérie. Também características como a resistência ao calor ou química (CIN, 2016b) dependem destes componentes.

Atualmente são usados pigmentos sintéticos, os quais podem ser classificados em:

- Pigmentos orgânicos: são baseados em compostos de carbono e hidrogénio, sendo que oferecem uma enorme variedade de cores com elevada cromaticidade ('cores limpas');
- Pigmentos metálicos: são um grupo particular dos pigmentos inorgânicos, constituídos por pós metálicos de alumínio ou zinco, entre outros.
- Pigmentos inorgânicos: apresentam um elemento metálico na constituição da sua molécula e são constituídos por um óxido metálico ou por um sal metálico de um ácido inorgânico.

Praticamente todos os pigmentos orgânicos são fabricados ao passo que os inorgânicos podem ser produzidos ou naturais. A maioria dos pigmentos naturais são óxidos ou hidróxidos de ferro e os que são fabricados abrangem todo o espectro de cores com uma ampla gama de brilho e opacidade (Department of Health and Human Services, 1984).

As características dos pigmentos devem-se à combinação de dois efeitos: absorção e difração da luz visível com a qual interagem. Como regra geral, a cor é determinada fundamentalmente pela absorção da luz e influenciada pela estrutura química do próprio pigmento, enquanto que a opacidade resulta da sua difração e é influenciada pelo índice de refração (Nogueira, 2008).

#### 2.1.2 Ligante – Veículo fixo

Os ligantes são substâncias orgânicas sólidas ou líquidas, também designadas por resinas, aglutinante ou veículo fixo.

Tratam-se dos componentes mais importantes da tinta, uma vez que são responsáveis pela aglutinação (ligação) das partículas sólidas e também pela formação da película seca, formando uma fase contínua, em que o pigmento é fixo no filme seco, o que resulta na sua adesão à superfície que se pretende revestir (CIN, 2016b; Epa, 1992).

São materiais poliméricos que constituem o ligante da tinta, o qual pode ser constituído por uma mais resinas em solução (em solventes orgânicos) ou por resinas em dispersão aquosa. Estes materiais poliméricos são compostos de elevado peso molecular resultantes da reação de polimerização de monómeros (substâncias de baixo peso molecular) por meio de grupos funcionais reativos ou ligações duplas. No caso das resinas em dispersão aquosa, o tamanho médio de partícula é um parâmetro muito

importante, pois dele depende o poder aglutinante e a capacidade de penetração nos substratos porosos (CIN, 2016b), como é exemplo a madeira.

A maior parte dos ligantes são compostos por resinas e óleos de secagem que são amplamente responsáveis pelas propriedades de proteção e mecânicas dos filmes. As resinas e óleos usados no processo produtivo de tintas são, na sua maioria, orgânicos, apesar de poderem existir alguns inorgânicos. Podem ser classificados como um de três diferentes tipos químicos: resinas sintéticas, óleos secos ou semi-secos e ainda resinas naturais. Os ligantes sintéticos incluem resinas alquídicas, acrílicas, vinílicas, poliuretânicas, poliésteres ou epóxicas; nos óleos secos, o principal usado como veículo é o óleo de linhaça, enquanto a goma-laca constitui um tipo de resina natural, podendo estas ser de origem vegetal e animal, resultante de exsudações de árvores e secreções de insetos, respetivamente. Adicionalmente, os ligantes podem ainda ter origem mineral, caso sejam derivadas de restos de vegetais fossilizados (Epa, 1992).

Podem ser classificados como dois tipos: ligantes convertíveis e não convertíveis.

No primeiro tipo as moléculas reagem entre si de forma a tornar a película resistente, isto é, endurecem por polimerização (ligações cruzadas ou em rede), tornando a sua dissociação difícil.

No segundo tipo, as moléculas coalescem para formar a película final, mantendo o mesmo tamanho antes e após aplicação. Sendo assim, após a secagem é possível dissolver a película desde que seja utilizado um bom diluente (Talbert, 2008).

### 2.1.3 Cargas

As cargas são substâncias sólidas e insolúveis no veículo, que se apresentam sob a forma de partículas de tamanho variável, com fraco poder de cobertura e um índice de refração baixo, sendo que não interferem geralmente na cor (CIN, 2016a). No entanto, têm uma forte influência nos custos de produção e na performance de muitos revestimentos nos quais são usadas. São utilizadas para controlar o brilho, textura, suspensão, viscosidade ou aumentar a permeabilidade, entre outras características físicas dos revestimentos.

Quando aplicados em revestimentos de base aquosa, contribuem para a sua opacidade e capacidade de cobrir a superfície, bem como de esconder determinadas zonas indesejadas (Epa, 1992). Para além disso, dão volume às tintas (Brock, Grotklaes, & Mischke, 2010).

Na sua constituição pode encontrar-se carbonato de cálcio, sulfato de bário, talco, silicato de alumínio, sílica, amianto, terra de diatomáceas, silicato de cálcio, carbonato de magnésio e mica.

Para ser possível escolher adequadamente o tipo de carga, é importante ter em consideração determinados parâmetros, nomeadamente:

- Luminosidade;
- Contribuição da carga para a cobertura (índice de refração);
- Tamanho médio das partículas e forma das mesmas;
- Dureza;
- Absorção de óleo (associado ao consumo de ligante);
- Resistência no exterior.

De entre o conjunto de características que podem influenciar o comportamento das cargas, deve-se realçar a cor e a distribuição do tamanho de partícula. Relativamente à cor, as cargas podem ser mais brancas ou acinzentadas dependendo do tipo e da quantidade de impurezas que contêm. Em relação ao outro parâmetro, as cargas contribuem para a obtenção do espaçamento ótimo entre as partículas de dióxido de titânio, aumentando então a opacidade de tinta sem que o seja preciso fazer em relação à quantidade empregue do pigmento (CIN, 2016b).

#### 2.1.4 Aditivos

Os aditivos são substâncias, sólidas ou líquidas, adicionadas às tintas com vista a facilitarem a sua produção e aplicação, melhorarem a estabilidade das mesmas nas embalagens assim como a sua qualidade ou aspeto quando aplicadas (Epa, 1992).

Normalmente designam-se pelo nome da função específica que desempenham na tinta. Em jeito de resumo, é apresentada a tabela I, onde são apresentados os diversos tipos de aditivos existentes, assim como a função que desempenham na formulação de uma tinta.

#### 2.1.5 Solventes e Diluentes

A principal função dos solventes em tintas e revestimentos é de dissolver ou suspender o ligante, fornecendo a consistência adequada para aplicação, assim como de ajustar a viscosidade e/ou o teor de sólidos em volume (CIN, 2016a). Estes componentes podem influenciar o tempo de secagem, através da taxa de evaporação, as propriedades de fluidez e a inflamabilidade dos revestimentos, bem como a lacagem da película de tinta, ou seja, atuam diretamente nas propriedades como a estabilidade e a aplicabilidade (CIN, 2016a; Department of Health and Human Services, 1984). Além disso, têm também influência no tempo aberto dos produtos (Mccreight, Stockl, Testa, & Seo, 2011).

São normalmente líquidos de baixo ponto de ebulição e voláteis, evaporando durante o processo de secagem e funcionando como veículo ou transportador dos outros componentes da tinta.



Alguns exemplos de solventes mais utilizados na formulação de tintas são:

- Água;
- Hidrocarbonetos: alifáticos e aromáticos;
- Solventes oxigenados: álcoois, cetonas, éteres e ésteres.

Tabela I - Exemplos de aditivos utilizados e adicionados às tintas e respetiva função desempenhada (adaptado de *CIN, 2016*)

<b>Aditivo</b>	<b>Função</b>
<b>Anti-espuma</b>	Diminuir ou evitar a formação de espumas indesejáveis durante o processamento ou aplicação das tintas
<b>Anti-pele</b>	Evitar a formação de pele à superfície do produto durante o armazenamento na embalagem
<b>Biocidas</b>	Evitar o desenvolvimento de microrganismos
<b>Dispersantes</b>	Promover a dispersão de pigmentos e cargas no veículo
<b>Reguladores de pH</b>	Conferir o pH pretendido à tinta (pH>8)
<b>Mateantes</b>	Ajustar o brilho da película de tinta ou verniz
<b>Tixotrópicos</b>	Influenciar a viscosidade para valores intermédios e baixos de tensão de corte; para valores de elevada viscosidade e baixa razão de corte, previne a sedimentação dos pigmentos e a formação de escorridos
<b>Nivelantes</b>	Melhorar o espalhamento e permitir o desaparecimento das marcas deixadas pelo processo de aplicação
<b>Anti-crateras</b>	Facilitar o nivelamento da tinta
<b>Agentes de superfície</b>	Melhorar o aspeto da película seca
<b>Estabilizadores de UV's</b>	Estabilizar a luz UV que incide na película, evitando a degradação de tintas de acabamento
<b>Fotoiniciadores</b>	Iniciar a cura de tintas de cura por UV através da formação de radicais livres
<b>Secantes</b>	Promover a secagem oxidativa das películas, reduzindo o tempo de secagem
<b>Agentes reológicos</b>	Modificar as características reológicas das tintas
<b>Espessantes</b>	Afetar a viscosidade e conseqüentemente a aplicabilidade de uma tinta

## 2.2 Processo de fabrico

Depois de definida a formulação da tinta a fabricar, existem uma série de operações físicas que devem ser seguidas por ordem: pesagem de matérias-primas, mistura, fase de dispersão/moagem, fase de acabamento, filtração, controlo de qualidade e enchimento (APT, 2018). De uma maneira geral, estas etapas fazem parte do processo de fabrico de todos os tipos de tintas, porém apresentando ligeiras diferenças, dependendo se o produto é de base aquosa ou solvente.

O fabrico de tintas consiste basicamente em misturar e dispersar os pigmentos e cargas no veículo com a ajuda de equipamentos adequados, como são os agitadores, dispersores e moinhos.

Este processo pode ser efetuado manual ou automaticamente, sendo que para grandes fabricos de tinta, opta-se pela pesagem e doseamento de algumas matérias-primas de forma automática, como é o caso das resinas ou do pigmento, dióxido de titânio (CIN, 2016a).

### 2.2.1 Pesagem

A primeira etapa do processo de fabrico de uma tinta aquosa diz então respeito à pesagem e doseamento das matérias-primas, etapa esta que deve ser feita com o máximo de rigor possível, dado que a quantidade de cada matéria-prima terá um impacto direto naquilo que serão as propriedades físicas e químicas, comportamento ou aplicação da tinta reproduzida.

### 2.2.2 Mistura/Fase de dispersão ou moagem

A dispersão é a etapa mais importante no fabrico de tintas aquosas. Tem como principal objetivo a diminuição do tamanho das várias partículas sólidas de pigmentos e cargas que são adicionadas, através de forças de corte ou cisalhamento, separando as partículas primárias e os agregados mais pequenos que, de outro modo, se manteriam colados devido a forças de atração superficiais (CIN, 2016a).

Estas partículas, no estado aglomerado, encontram-se num estado de baixa energia, ao passo que se estiverem num estado disperso apresentar-se-ão num estado de elevada energia. Ora, os sistemas tendem naturalmente para estados de baixa energia, dado serem mais estáveis. Para evitar então que voltem ao estado aglomerado (processo reversível) é necessário proceder à estabilização da dispersão.

A dispersão tem, portanto, 3 fases: a fase de molhagem ou humectação, onde se substitui o ar e humidade que se encontram à superfície do pigmento por veículo; a fase de dispersão propriamente dita, na qual se desagregam os aglomerados em partículas elementares de pigmento (Epa, 1992), mediante o fornecimento de energia mecânica e, por fim, a estabilização, que consiste em evitar que a dispersão de pigmentos flocule de forma descontrolada. Na fase de molhagem e dispersão usam-se aditivos molhantes/dispersantes, os quais ficam absorvidos na superfície do pigmento e mantêm as

partículas separadas mediante repulsão eletrostática (no caso de sistemas aquosos, como são os esmaltes em estudo).

As condições ótimas são conseguidas quando a geometria da cuba, o diâmetro do disco, a velocidade periférica, a distância do disco ao fundo, bem como as propriedades da mistura são ideais. A cuba é o recipiente no qual se fabrica a tinta e, pelas suas dimensões e geometria, constitui um elemento essencial para uma dispersão eficaz. Também as técnicas de fabrico se tornam essenciais para que isto se atinja, o que pode referir-se, por exemplo, à adição lenta de pigmentos e cargas para se evitar a formação de agregados de tamanho mais elevado e que demorariam mais tempo a dispersar. A energia mecânica acima referida é conseguida através do disco dispersor, o qual promove elevadas forças de corte (ou cisalhamento), imprimindo movimento ao material contido no tanque e ocasionando assim a formação do vórtex. Este, por sua vez, agiliza o processo de mistura através da criação de zonas de forte turbulência (CIN, 2016b). As proporções ótimas entre o diâmetro do disco ( $D$ ), da cuba, posicionamento do disco em altura e nível de enchimento da cuba, de modo a maximizar a eficiência da dispersão, são apresentadas na figura 1, evidenciada abaixo.

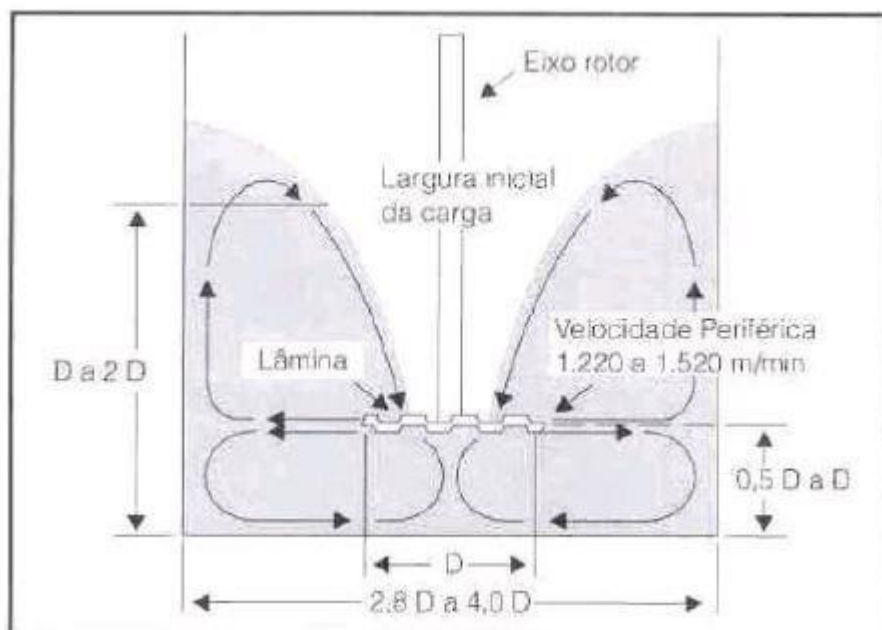


Figura 1 - Geometria do equipamento de dispersão para condições ótimas (adaptado de CIN, 2016).

É, contudo, importante que se tenha em conta o lado prático quando se fabrica uma tinta, isto é, ter espírito crítico que avalie a posição do disco de dispersão no interior da cuba, para evitar que a entrada de ar provocada pelas elevadas rotações do dispersor ou até a produção de salpicos durante esta etapa possam influenciar as propriedades finais do fabrico (CIN, 2016b).

Para se avaliar o grau de dispersão ou nível de desagregação dos pigmentos e cargas adicionadas, recorre-se a uma régua do tipo Hegman, representada na figura 2.

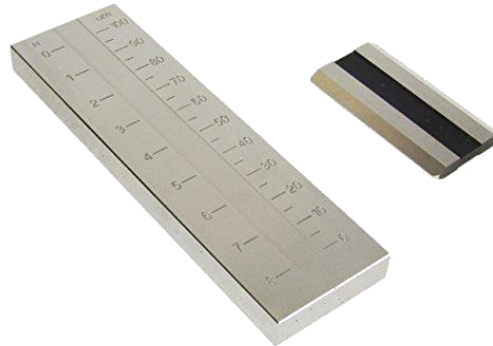


Figura 2 - Régua de moagem do tipo Hegman (Amazon, 2018).

Este equipamento tem como principal objetivo verificar o tamanho médio das partículas presentes na pasta de dispersão, tamanho esse que depende do tipo de tinta a fabricar.

No que diz respeito à moagem, esta faz-se com recurso a um moinho, no qual são inseridas microesferas de cerâmica ou vidro, as quais permitem reduzir o tamanho médio das partículas sólidas para valores mais pequenos, em comparação com a dispersão.

### 2.2.3 Fase de acabamento

Esta etapa ocorre posteriormente à mistura e dispersão e consiste basicamente em adicionar as restantes matérias-primas que pertencem à formulação da tinta em fabrico, estabilizando também a pasta de dispersão ou moagem.

### 2.2.4 Filtração

A filtração ocorre principalmente para garantir que o produto fabricado fica sem qualquer tipo de impureza ou contaminante que possa comprometer a sua qualidade final, a nível de performance, aspeto ou textura. Estas impurezas podem ser óleos, géis, fibras, etc. e podem ser eliminados passando a tinta por um meio permeável e poroso.

Em laboratório o meio de filtração mais utilizado é um papel de filtro, onde a filtração ocorre por gravidade. Em fábrica, a filtração pode ser realizada também por gravidade, usando filtros de tela por exemplo, ou por pressão, usando filtros de bolsa por exemplo.

### 2.2.5 Controlo de qualidade

O controlo de qualidade é uma etapa fundamental no que toca ao processo de fabrico de tintas, uma vez que permite garantir a qualidade do produto final de acordo com as características pretendidas para a aplicação e uso desejados, podendo ser realizada no final ou no decorrer do fabrico. É feito a partir de um processo de amostragem, por lote e posterior análise laboratorial. O protocolo de ensaios é determinado de acordo com o tipo de tinta em questão e, quando necessário e constatado, é corrigida alguma característica que esteja não conforme.

#### 2.2.6 Enchimento/Rotulagem

Esta operação diz respeito à fase final do processo de fabrico global. O produto fabricado é transferido para baldes ou latas e precede, portanto, a armazenagem e expedição. Esta etapa pode ser realizada de forma automática, manual ou semiautomática e pode ou não incluir a rotulagem das embalagens.

### **2.3 Principais parâmetros para a formulação de tintas**

Existem diversos parâmetros que são característicos de cada formulação e que estão relacionados com o nível de desempenho esperado para o produto (CIN, 2016b). Aqueles que se revelam como os mais proeminentes são apresentados de seguida.

#### 2.3.1 Teor de sólidos (em peso e em volume)

O teor de sólidos, em peso e em volume, representa respetivamente a massa e o volume de sólidos da tinta após evaporação do veículo volátil.

A nível físico, este parâmetro representa a espessura de película seca obtida quando se aplica uma espessura húmida de 100 micrómetros. A título de exemplo, uma formulação que apresente 40 % de sólidos em volume irá apresentar 40 micrómetros de película seca, quando aplicados 100 micrómetros de película húmida (CIN, 2016b).

#### 2.3.2 Concentração volumétrica de pigmento (CVP)

Este parâmetro diz respeito ao rácio entre o volume do pigmento e o volume total do revestimento sólido. Quando se diz volume do pigmento, este refere-se à soma dos volumes de pigmentos e cargas presentes na formulação. Este parâmetro é normalmente apresentado em percentagem.

$$CVP = \frac{V_{pig} + V_{carga}}{V_{pig} + V_{carga} + V_{ligante}} \times 100$$

Equação 1 - Cálculo da Concentração volumétrica de pigmento (CVP).

Todos os diferentes volumes presentes na fórmula acima são calculados recorrendo à fórmula abaixo, que usa as massas e as densidades dos diversos componentes:

$$V = \frac{m}{\rho}$$

Equação 2 - Cálculo do volume de um componente.

Tem também um significado físico, uma vez que para cada conjunto pigmento-ligante existe uma relação em volume que corresponde ao preenchimento total, pelo ligante, dos espaços deixados livres pelo pigmento, e a partir do qual as propriedades do revestimento, tais como a porosidade, variam bastante. Desta forma, o CVP representa a fração de volume da película seca que está ocupada por pigmentos e cargas.

O brilho, a permeabilidade à água líquida e ao vapor de água são propriedades das formulações que dependem diretamente deste parâmetro. Os principais tipos de tintas em função do seu acabamento são mates, acetinadas e brilhantes. As suas principais diferenças na composição residem na quantidade de ligante, de pigmentos e de cargas. Quanto mais brilhante for a tinta, maior será a quantidade em ligante, sendo que é mais baixa a quantidade em cargas, o que resulta num CVP mais baixo (CIN, 2016b). No caso concreto deste projeto, os esmaltes têm um acabamento acetinado, e neste tipo de tintas, o CVP recomendado é de 25 a 35 %.

### 2.3.3 Temperatura mínima de formação de filme (TMFP)

A temperatura mínima de formação de filme corresponde precisamente à temperatura mínima à qual um polímero ou uma porção sólida de uma dispersão aquosa coalesce para um estado semi seco, formando um filme contínuo que atua como um elo de ligação dos compostos sólidos na película do revestimento. A temperaturas acima ou coincidentes com a TMFP do polímero, o filme forma-se continuamente. A temperaturas abaixo o polímero não tem a capacidade de coalescer para formar um filme contínuo e conseqüentemente, não tem a capacidade de ligar todos os pigmentos ou cargas que possam estar presentes no produto. O resultado a nível visual disto corresponde a uma película pulverulenta ou fissurada.

Normalmente a TMFP é usada como um guia relativamente a como o polímero vai afetar determinados parâmetros de um revestimento (Toussaint, Wilde, Molenaar, & Mulvihill, 1997). Fala-se então da facilidade de ocorrer formação de filme a baixas temperaturas, da estabilidade em armazenamento, da flexibilidade do filme assim como da sua termoplaticidade e da retenção da sujidade.

Por um lado, quanto maior for a TMFP menor é a probabilidade de ocorrer formação de filme a baixas temperaturas de forma espontânea e também mais dura será a película de filme e como tal menos termoplástico será o polímero, o que significa que a possibilidade de se evidenciar sujidade será menor. Para ajudar a que a TMFP baixe, adicionam-se normalmente à formulação de um produto coalescentes, que se tratam de plastificantes voláteis (Green, 2003).

Por outro lado, quanto menor for a TMFP de um polímero, mais flexível e elastomérico ele será. No entanto, esta regra tem sido posta em causa com os mais recentes sistemas de polímeros (Schwartz & Baumstark, 2001). Por último, a flexibilidade de um filme será bastante dependente dos monómeros constituintes de um ligante. Por exemplo, existem casos de ligantes puramente acrílicos ou estireno-acrílicos que podem apresentar a mesma TMFP mas não têm, na prática, a mesma elasticidade ou flexibilidade (Green, 2003).

## **2.4 Esmaltes**

Os esmaltes são definidos como um produto de pintura pigmentado e líquido que, quando aplicado num substrato como última demão de um esquema de pintura (produto de acabamento), forma uma película opaca com propriedades protetoras da radiação UV, humidade, água, etc., e decorativas, conferindo o aspeto, cor e brilho final desejados (Nogueira, 2008).

Por norma, os esmaltes aquosos tendem a ser formulados com ligantes acrílicos, alquídicos ou híbridos alquídicos/acrílicos.

Os esmaltes decorativos são formulados com CVP entre 20 a 35 % dependendo do nível de brilho pretendido e com baixo teor de compostos orgânicos voláteis, pois estão abrangidos pela Directiva 2004/42/CE (CIN, 2016b).

A questão de serem desenvolvidos produtos para aplicação em madeira exterior tem sido, tradicionalmente, associada a produtos com elevado brilho que estejam integrados num sistema de pintura, isto é, num esquema que inclui primário, sub-capa e o produto de acabamento propriamente dito. O Reino Unido é exemplo disto mesmo. Contudo, esta tendência tem decaído, dando lugar a produtos com um nível de brilho mais baixo. Apesar desta mudança, os produtos brilhantes têm ainda

preferência no que toca a trabalhos de redecoração, algo que tem um elevado impacto no mercado e no que à venda de produtos para revestir madeira exterior diz respeito. Noutras partes do mundo, como na Austrália ou América do Norte os sistemas de alto brilho têm ficado, cada vez mais, em desuso, algo que pode ser explicado pela descamação que tem sido evidenciada com o tradicional esquema, dando lugar a sistemas aquosos menos brilhantes (Lambourne, 1987).

Muitos dos novos produtos e esmaltes são sistemas multicamada que compreendem dois ou apenas um produto.

Este novo sistema de um único produto em multicamada tem a si associada uma grande vantagem, isto é, a simplicidade que acarreta quer para o consumidor quer para o vendedor. Por um lado, permite que a aplicação e compreensão da mesma seja melhor entendida e executada e por outro lado, permite que o armazenamento seja facilitado. Para além disso, a durabilidade deste tipo de aplicação na madeira tende a ser bastante boa.

É necessário, no entanto, que seja reconhecido que o facto de ser criado um produto para aplicação única e direta pode comprometer a performance do mesmo no conjunto das características e funções desejadas e entendidas como essenciais. Quer isto dizer que, a aderência, selagem, proteção, enchimento ou aparência pode ficar de alguma forma comprometida, o que pode ou não ser aceitável para o consumidor final (Lambourne, 1987).

Os ligantes em estudo foram precisamente os acrílicos e alquídicos, que serão descritos em pormenor abaixo.

#### 2.4.1 Ligantes acrílicos

Os ligantes acrílicos são polímeros formados pela polimerização de monómeros acrílicos e metacrílicos. A polimerização destes monómeros em emulsão (meio aquoso) resulta nas dispersões acrílicas, frequentemente designadas resinas acrílicas, usadas nas tintas decorativas (CIN, 2016b). Mediante a seleção do tipo e quantidade de monómeros acrílicos usados, estas dispersões podem apresentar características muito diversas, como a elasticidade ou dureza (ASTM, 1995b).

Estas resinas têm ganho uma grande relevância na indústria das tintas devido à resistência que apresentam perante as condições climáticas adversas e envelhecimento, assim como às propriedades que permitem a durabilidade das cores. A resistência que apresentam à intempérie deve-se principalmente à resistência à hidrólise e fraca absorção de radiação ultravioleta, fator este que se evidencia como o principal responsável pela degradação de tintas para exterior (ASTM, 1995b). Além



disso, oferecem melhor compromisso com compostos orgânicos voláteis bem como uma maior resistência ao amarelecimento e uma excelente durabilidade em ambiente exterior (Weiss, 1997).

Apresentam tipicamente um teor de sólidos de 30 a 50 % e estão normalmente classificadas segundo o processo de secagem que envolvem:

- Termoplásticas, que endurecem simplesmente pela perda do solvente por evaporação;
- Termoendurecíveis, grupos funcionais que reagem com outros materiais funcionais, formando uma rede interligada. Os esmaltes formulados com este tipo de resinas, as termoendurecíveis, oferecem melhor dureza, resistência e resistência química sobre as suas contrapartes termoplásticas (ASTM, 1995b).

#### 2.4.2 Ligantes alquídicos

Os ligantes alquídicos são poliésteres modificados com ácidos gordos ou óleos vegetais, obtidos pela esterificação de poliácidos e ácidos gordos com polióis. Podem incorporar quantidades apreciáveis de ácidos gordos ou óleos vegetais, os quais constituem matérias-primas renováveis e com elevada biodisponibilidade (CIN, 2016b).

Atendendo ao teor em óleo ou comprimento do mesmo, podem ser classificadas do seguinte modo:

- Longas em óleo – cujo conteúdo em óleo é superior a 60 %;
- Médias em óleo – cujo conteúdo em óleo se apresenta entre 45 e 60 %;
- Curtas em óleo – cujo conteúdo em óleo se encontra entre 20 e 45 %.

Propriedades como a velocidade de secagem, facilidade de aplicação, flexibilidade do filme, resistência química e retenção do brilho em ambiente exterior (Talbert, 2008) são dependentes do conteúdo em óleo, como mostra a tabela II.

Tem variadas aplicações e são o tipo de resinas mais usadas e versáteis no que à indústria de tintas diz respeito, na medida em que existe uma larga variedade de modificadores químicos (monómeros) disponíveis comercialmente, os quais são usados na preparação deste tipo de ligantes.

De entre as suas aplicações, encontram-se os primários, tintas de fachadas, produtos de acabamento e esmaltes para aplicação direta em exterior (ASTM, 1995b), a serem aplicados em madeira, metal ou plástico.

Em esmaltes decorativos são utilizadas as resinas longas em óleo, pois apresentam melhor aplicabilidade à trincha e rolo e brilho elevado (CIN, 2016b).

Tabela II - Propriedades dos ligantes alquídicos relacionadas com o conteúdo em óleo (ASTM, 1995b)

<b>Propriedade</b>	<b>Conteúdo em óleo</b>		
	Longas em óleo	Médias em óleo	Curtas em óleo
<b>Velocidade de secagem</b>	Lenta	↔	Elevada
<b>Facilidade de aplicação</b>	Melhor	↔	Pior
<b>Flexibilidade do filme</b>	Elevada	↔	Baixa
<b>Resistência química</b>	Pior	↔	Melhor
<b>Retenção do brilho em ambiente exterior</b>	Pior	↔	Melhor

As películas obtidas apresentam boas características mecânicas, no que diz respeito à flexibilidade, dureza superficial e resistência ao risco. Contudo, manifestam fraca resistência a solventes e produtos químicos, não sendo por isso adequadas para ambientes agressivos, assim como uma forte tendência para amarelecem no escuro.

## 2.5 Aplicação de tintas em madeira

Os revestimentos orgânicos são aplicados em madeira com três grandes objetivos: melhorar a sua aparência, proteger a sua superfície de possíveis deteriorações e para cobrir defeitos existentes.

A madeira é um material natural variável e não uniforme e, por isso mesmo, o facto da sua superfície ser revestida com sucesso depende do tipo de madeira em questão, na maneira como esta é preparada para receber o revestimento desejado e, por último, do tipo de revestimento colocado.

Quanto a este último tópico, deve ser selecionado com base na função do revestimento e nos possíveis problemas que o tipo de madeira a ser revestido tem.

A composição da madeira varia não só relativamente ao tipo, mas também na sua estrutura. Esta mesma variabilidade cria problemas associados à madeira que não são encontrados em materiais como o metal, o plástico ou outros que tenham uma superfície homogénea (Weismantel, 1981).

## 2.6 Fatores que afetam a qualidade de revestimentos em madeira

Quando exposta às condições múltiplas existentes no meio ambiente, a tinta aplicada em madeiras sofre o efeito de várias forças e tensões que causam a sua deterioração. De entre as causas que originam esses efeitos encontra-se a estrutura da madeira, a humidade, a radiação infravermelha e ultravioleta, forças mecânicas, fatores químicos, choques físicos e térmicos e ainda, os fatores biológicos.

#### 2.6.1 Estrutura da madeira

Como já referido acima, a madeira é o tipo de material de entre os usados para construção que apresenta maior variabilidade. Uma vez que é um produto natural, pode variar com as condições de crescimento assim como com a época do ano. De uma forma geral, deve ser considerada a categoria da madeira, a sua estrutura e a maneira como é formada para que, a escolha sobre aquele que deve ser o tipo de revestimento aplicado seja a ótima.

No primeiro ponto, pode dividir-se a madeira em duas categorias: 'madeira dura' ou 'madeira macia'. A madeira dura é retirada de árvores de folha caduca enquanto a madeira macia é retirada de árvores de folha persistente. Quanto à sua estrutura, esta é constituída por inúmeras células com paredes rígidas e centro oco. A parede destas células tem na sua constituição celulose, maioritariamente (Nejad & Cooper, 2016; Weismantel, 1981).

Por último, à medida que uma árvore cresce, o tamanho das suas células vai diminuindo, assim como a porosidade das camadas que se vão formando e a taxa de crescimento. Esta variação na porosidade, que está normalmente compreendida entre 55 % a 70 % do volume total da madeira dependendo da espécie em questão (Sönmez, Budakçi, & Pelit, 2011), permite o desenvolvimento de uma aparência bonita através da aplicação de corantes na madeira antes do seu revestimento. Estes corantes penetram mais facilmente nos poros das camadas mais jovens criando um gradiente de contraste. Por outro lado, esta diferença na densidade causa uma diferença na taxa de expansão e contração da madeira devido às mudanças na humidade (Ajuong, Pinion, & Bhuiyan, 2018).

#### 2.6.2 Humidade

A humidade pode ser bastante danosa para as madeiras, dado os efeitos negativos que provoca.

Por causa da existência de poros, já descrita acima, a água existente consegue penetrar nos mesmos e dessa forma percorrer grandes distâncias através das capilaridades, levando no final à alteração da dimensão da amostra de madeira.

É comum, no caso de formular tintas para madeira exterior, fazer com que a água passe livremente em cima do filme de tinta, sem nunca o penetrar. Caso isto não seja feito, a humidade irá então acumular atrás do filme de tinta, levando ao desenvolvimento de pressão hidráulica e

consequentemente à formação de bolhas, o que faz com que eventualmente o filme de tinta não adira à superfície (Nejad & Cooper, 2016).

A humidade tende a reagir com resinas alquídicas e outras, que contêm grupos éster, hidroxilos ativos, grupos ácidos ou qualquer outra estrutura química reativa semelhante. Se a resina for construída por esterificação (caso dos óleos ou alquídicas) a reação com água (hidrólise) tende a diminuir o tamanho e peso moleculares, e os fragmentos resultantes desta decomposição são solúveis em água (Weismantel, 1981). Quando estes fragmentos são eliminados do filme, deixam um vazio, o que pode ser o primeiro passo na deterioração física de um filme de tinta. Este perde, desta forma, a sua integridade, força e homogeneidade, tornando-se inútil como agente protetor numa superfície de madeira.

Desta forma, é essencial que os componentes da tinta sejam selecionados para atingir o máximo de resistência à água possível. Apesar de serem mais caros, estes componentes compensam no que toca a evitar estes desgastes provocados pela humidade.

O teor de humidade da madeira deve ser de 12 %, valor esse que é considerado ideal para que o filme de pintura adira e permaneça perfeitamente à superfície.

Por um lado, caso este teor seja inferior a 8 % ou 9 % no momento da pintura, um dos efeitos adversos constatados estará relacionado com a quebra precoce do filme, dada a variação na dimensão da madeira.

Por outro lado, valores acima de 15 % em humidade também não se mostram favoráveis, uma vez que há a formação de bolhas e descascamento visto que a madeira se encontra bastante húmida o que não permite que ocorra uma boa aderência do filme de tinta à superfície em questão nem que haja uma penetração adequada do mesmo nos poros da superfície (Weismantel, 1981).

Neste ponto específico há autores que consideram que o valor a partir do qual o teor de humidade é excessivo é de 18 % (Bahadori, 2015), em vez dos 15 % citados anteriormente.

### 2.6.3 Radiação Ultravioleta

Por exposição à luz solar e radiação ultravioleta (300 a 400 nm), a madeira altera a cor, vai amarelecendo ou acinzentando, e perde algumas das suas características mais importantes devido à degradação química lenta das substâncias da parede celular. Esta degradação caracteriza-se pelo desenvolvimento de processos oxidativos nas cadeias de celulose com rutura das ligações químicas do polímero de lignina (despolimerização). As substâncias geradas por este processo degradativo são solúveis em água e são lixiviadas se a madeira estiver exposta à chuva (Weismantel, 1981).

Por esta razão são adicionados à formulação de tintas e, em particular, dos esmaltes aquosos, aditivos que tenham a capacidade de absorver a radiação UV para que a película de tinta na madeira tenha uma maior durabilidade (Evans et al., 2015; Ozdemir, Temiz, & Aydin, 2015; Weismantel, 1981). Para um ainda melhor comportamento, é possível incluir na formulação, produtos que tenham a particularidade de destruir os radicais livres que se podem formar e que são os responsáveis pela destruição das ligações químicas e conseqüentemente, que provocam o envelhecimento precoce das películas de esmalte (Nogueira, 2008).

#### 2.6.4 Radiação infravermelha (calor)

O calor provoca reações químicas que, de outra forma, não ocorreriam. Sendo assim, a energia proveniente do espectro infravermelho tem um efeito muito acentuado na taxa de deterioração de tintas expostas às condições atmosféricas, especialmente à luz solar (Weismantel, 1981). Quando a temperatura da madeira aumenta, a pressão de vapor aumenta igualmente. Isto faz com que a pressão exercida na interface entre a madeira e a película de tinta aumente, o que pode resultar na rutura da mesma relativamente ao substrato. Esta rutura cria um género de bolso que é propício à acumulação de humidade e que gera as conseqüências supracitadas.

Apesar do calor poder causar a rutura do filme de tinta, devido à ação química da humidade neste, a principal causa para que tal aconteça tem que ver com a fraca adesão à superfície a revestir (Nejad & Cooper, 2016). Isto pode ser, no entanto, evitado. Basta selecionar um primário que tenha baixa viscosidade para que, como conseqüência, tenha um alto grau de penetração na madeira, diminuindo a possibilidade de ocorrência de bolhas.

Em suma, a tinta não deve ser aplicada sob luz direta solar, sob a pena da tinta secar demasiado rápido, não permitindo que o solvente evapore na totalidade, o que resulta na formação de bolhas.

#### 2.6.5 Forças mecânicas

Quando a madeira está exposta a mudanças de temperatura, no caso da madeira exterior, é colocada no filme de tinta uma forte tensão, resultando em fendas e rutura de grãos.

#### 2.6.6 Fatores químicos

No que toca à deterioração por fatores químicos, pode englobar-se a ação de dois principais componentes ou fatores: o oxigénio e a poluição do ar.

Quanto ao oxigénio, a sua ação negativa é predominante, por exemplo, em tintas que usem óleos secos, como o óleo de linhaça, que curem ou endureçam através de um processo de oxidação. Este

processo consiste basicamente no oxigênio combinar quimicamente com os pontos de insaturação no componente de ácido gordo do óleo para formar peróxidos, os quais se decompõem para que ocorra ligação cruzada, o que faz com que o óleo seque. No entanto, o processo de oxidação não termina quando o filme de tinta seca, muito pelo contrário, vai continuando, o que faz com que os ácidos gordos de longa cadeia sejam decompostos em cadeias mais pequenas, normalmente designadas de fragmentos. Estes, são solúveis em água e por isso suscetíveis a serem retirados do filme de tinta por chuvas, formação de orvalho ou até períodos de elevada humidade, o que resulta na decomposição progressiva da tinta (Weismantel, 1981). Em adição a isso, aumenta também a fragilidade do filme de tinta. Consequentemente, a tinta torna-se frágil, favorecendo a lascagem e a quebra da mesma.

No que diz respeito ao segundo fator, a poluição do ar, tem sido evidenciado que o tipo de contaminante existente no ar influencia o tipo de decomposição que um filme de tinta possa sofrer. Por exemplo, a descoloração deve-se sobretudo à presença de compostos de enxofre.

#### 2.6.7 Choques físicos e térmicos

Quando são referidos os choques como um fator que afeta a durabilidade de tintas em superfícies de madeira, abordam-se principalmente dois tipos de choque: os térmicos e os físicos.

Por um lado, os choques térmicos relacionam-se com exposições da madeira, assim como da própria tinta, a condições extremas, nomeadamente, a temperaturas muito díspares. Relativamente à exposição da tinta, pode ocorrer a agregação dos pigmentos, a precipitação de resinas ou a quebra de emulsões. Tudo isto provoca um baixo e anormal desempenho do revestimento quando aplicado e, como resultado, na má qualidade do filme de tinta na superfície de madeira (Weismantel, 1981). Abordando, desta vez, a exposição da madeira, percebe-se que, quando uma superfície deste substrato passa de uma exposição longa à luz solar para uma situação com chuva intensa, é gerada uma grande tensão na tinta que a cobre. Os poros do filme de tinta abrem devido à expansão pelo calor e a aplicação repentina de água fria pode fazer com que haja uma entrada de humidade no seio da película. Disto, ocorre um inchaço da madeira e ao mesmo tempo um efeito de encolhimento, dado o arrefecimento rápido, o que leva a que a tinta perca gradualmente as suas características e a sua capacidade de aderir à madeira (Ajuong, Pinion, & Bhuiyan, 2018).

Por outro lado, os choques físicos englobam amolgadelas, arranhões e abrasões, que apesar de não danificarem visivelmente a superfície do filme de tinta, danifica a estrutura do mesmo, o que leva a falhas precoces.

#### 2.6.8 Fatores biológicos

Os fatores biológicos podem afetar a madeira e a durabilidade da tinta que a reveste de diversas formas, mais concretamente, através da perda de aderência ou descascamento da película de tinta, sendo que estes efeitos advêm principalmente da decomposição biológica da madeira imediatamente abaixo da tinta.

Os microrganismos produzem enzimas que atacam os materiais naturais e os decompõem em pequenos fragmentos, utilizando-os como nutrientes. Neste caso concreto, a celulose que constitui a madeira torna-se muito atrativa para a ação de microrganismos, muito por causa das condições que existem abaixo da película de tinta, consideradas ideais para o crescimento e reprodução de microrganismos (Weismantel, 1981). Estes organismos podem ser fungos, insetos ou bactérias.

Em primeiro lugar, a contaminação fúngica deve-se sobretudo ao mofo, que consegue viver em qualquer superfície que contenha ou forneça uma fonte de alimento, seja a partir do próprio material seja a partir do ar ou líquidos que estejam em contacto com a sua superfície. Além disso, conseguem metabolizar alguns dos óleos naturais constituintes da madeira.

Normalmente, a identificação e ação destes organismos é perceptível pela descoloração que provocam bem como depósitos negros, os quais podem crescer em combinação com algas, causando, portanto, uma descoloração esverdeada (Risbrudt, Ritter, & Wegner, 2010).

Em segundo lugar, os insetos xilófagos englobam principalmente os carunchos e as térmitas. Estes abrem galerias por destruição mecânica ingerindo o material lenhoso. A identificação de um ataque por carunchos é dada pela existência de orifícios de saída dos insetos adultos e pela presença de serrim sobre a superfície da madeira atacada (Mendes, 2013).

As térmitas, por sua vez, atacam a madeira preferencialmente húmida e em contacto com o solo, utilizando-a como alimento ou abrigo. Contudo, apenas com um teor de água superior a 20 % é que se geram as condições propícias para o seu aparecimento (Palma, Dias, Custódio, Saporiti, & Cruz, 2009). Em Portugal há uma tendência para encontrar carunchos em madeiras interiores e térmitas em madeiras exteriores, sendo que o pinho é uma das madeiras nacionais sujeitas aos seus ataques (Mendes, 2013).

Em último lugar, a contaminação bacteriana é favorecida sob condições de humidade nas quais esteja a madeira presente.

Para contrariar o crescimento de qualquer tipo de microrganismo são adicionados às formulações de tinta aditivos, normalmente designados de biocidas, como já visto anteriormente, ou então usados químicos para tratar previamente a madeira (Evans et al., 2015; Nejad & Cooper, 2016; Ozdemir, Temiz, & Aydin, 2015).





## **CAPÍTULO III – DESCRIÇÃO TÉCNICA**

### **3.1 Caracterização dos esmaltes fabricados**

O fabrico dos esmaltes foi realizado com o propósito previamente citado no ponto 1.2 e, como tal, foi necessário proceder à sua caracterização, a fim de perceber se o principal objetivo para o seu fabrico foi atingido devidamente e se possuíam as características que lhe eram exigidas como necessárias.

#### 3.1.1 Massa volúmica

A massa volúmica de uma substância define-se como a propriedade da matéria correspondente à massa contida por unidade de volume, a uma dada temperatura, ou seja, a proporção existente entre a massa de um corpo e o seu volume. Nos fabricos desenvolvidos, a massa volúmica foi determinada recorrendo a um picnómetro de metal com um volume de 100 cm<sup>3</sup> e de acordo com a Norma Portuguesa EN ISO 2811-1:2018. A massa volúmica é calculada a partir da massa do produto no picnómetro e do volume conhecido do mesmo.

Os resultados podem ser expressos em g/mL ou em kg/L.

#### 3.1.2 Viscosidade Stormer

Este método é usado para avaliar, especificar e controlar a consistência de uma tinta e fornece valores importantes acerca dos produtos no ponto de vista do produtor ou consumidor. Os valores da viscosidade Stormer são dados em unidades Krebs (UK). É usado um viscosímetro Stormer e procede-se de acordo com a Norma Portuguesa 234:1995.

#### 3.1.3 Viscosidade de Cone e Prato

Para este teste é usado um viscosímetro Cone e Prato, cujas unidades são apresentadas em Poise (P). O valor obtido dá informações acerca das propriedades de escoamento de uma tinta sob condições de aplicação: pintura com trincha, spray, discos eletrostáticos e pintura com rolo. Esta viscosidade também pode ser designada como viscosidade ICI.

Para a aplicação deste método é usada a norma ASTM D 4287.

#### 3.1.4 pH

O valor de pH diz respeito a uma propriedade adimensional que expressa a alcalinidade ou basicidade de uma determinada solução, através da medição de concentração do ião de hidrogénio.

Pode ter valores entre 1 e 14, sendo que de 1 a 7 corresponde a um pH ácido, onde a concentração do íon hidrogénio é elevada. Baseia-se na medida da diferença de potencial entre um eléctrodo de vidro e um eléctrodo de referência (que poderão estar combinados num só eléctrodo), mergulhado na dispersão aquosa mantida a uma temperatura de 23°C. O aparelho de pH exprime esta diferença de potencial diretamente em unidades de pH.

Para se obter o valor de pH das tintas fabricadas foi usado um medidor de pH a norma ISO 1148.

### 3.1.5 Leveling

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

Recorreu-se a uma norma interna (NCIN), a qual recorre a uma escala de 0 a 10, sendo que um excelente *leveling* corresponde ao valor 10.

### 3.1.6 Opacidade seca/ Razão de contraste

Opacidade seca (ou razão de contraste) pode ser definida como a propriedade de uma película de tinta que permite prevenir a passagem de luz e dessa forma ocultar o substrato sobre o qual a tinta está aplicada. Assim, um maior valor de opacidade seca significa uma maior razão de contraste o que resulta num maior poder de cobertura.

A obtenção desta característica foi realizada de acordo com uma norma interna (NCIN) e os respetivos valores expressos em percentagem (%).

### 3.1.7 Brilho

O brilho indica até que ponto uma superfície tem o aspeto de um espelho. Neste pode ver-se refletida a imagem de um objeto e, para que isto ocorra, é necessária uma superfície lisa, brilhante e regular.

Os raios de luz enviados pela fonte luminosa são refletidos pela superfície e reemitidos segundo uma linha reta. Quando se olha nessa direção vê-se a imagem da fonte luminosa refletida na superfície. Chama-se a isto reflexão especular. Uma superfície deste tipo apresenta alto brilho.

Numa superfície rugosa, a luz não é refletida segundo um ângulo definido, mas sim em diversas direções sob diferentes ângulos. Assim, ao olhar para uma superfície rugosa não se vê a imagem da fonte luminosa, apenas se vê um halo difuso, a que se chama reflexão difusa e que dá um aspeto pouco

ou nada brilhante à superfície. De um modo geral, consoante o ângulo de visão, a percepção de brilho poderá alterar-se.

Os valores de brilho foram obtidos com um medidor de brilho que apresentou valores de brilho a 20°, 60° e 85°, seguindo para isso a Norma Portuguesa EN ISO 2813:2014.

### 3.1.8 Índice de Brancura ( $W$ ) e de Amarelecimento ( $Y$ )

Tal como outras características já citadas, também estas foram determinadas de acordo com uma norma interna (NCIN).

Por um lado, como é perceptível, o índice de brancura está relacionado com a brancura de uma película de tinta, na qual quanto maior for o valor obtido, mais branca será então a tinta em questão.

Por outro lado, o índice de amarelecimento mede e determina as diferenças de cor em películas de tinta expostas à temperatura, luz ou outras condições que afetem a estabilidade da cor. Quanto maior o valor deste índice, mais tendência a tinta terá para amarelecer.

Também é possível dizer que estes índices são contrários na medida em que quanto maior o valor do índice de brancura, menor será o valor do índice de amarelecimento.

Os resultados são apresentados em percentagem.

### 3.1.9 Escorridos

A avaliação da resistência ao declive de uma tinta é essencial no controle de qualidade das mesmas. Os testes de aplicação prática são de reprodutibilidade fraca enquanto os métodos viscométricos são demorados e não possuem o aspeto convincente da queda real. O método de determinação de escorridos permite observar a resistência ao declive, a qual é demonstrada por um padrão de queda visível, sendo avaliada de acordo com a norma ASTM D4400. A tinta é aplicada num provete com o aplicador múltiplo, sendo colocado imediatamente na vertical com as linhas de pintura na horizontal.

Depois de seco, nesta posição, o provete deve ser examinado e avaliado em termos de escorridos, com os resultados expressos em  $\mu\text{m}$ .

### 3.1.10 Estabilidade acelerada

Esta característica visa avaliar a estabilidade de tintas através de um processo acelerado baseado no seu aquecimento em recipiente fechado, durante um determinado período de tempo.

Foi novamente usada uma norma interna (NCIN) para se realizar o ensaio, onde de uma maneira geral, se manteve o produto contido num recipiente fechado numa estufa a 50°C e se observou

posteriormente possíveis alterações ou existência de algumas características, entre elas: o pH, a viscosidade Stormer e de cone e prato, a secagem de manuseamento, profundidade, repintura e superficial, existência ou não de separação de fases e ainda, o grau de dispersão ou moagem.

A junção do período de tempo e da temperatura aos quais as tintas fabricadas foram testadas pretende simular a exposição das mesmas à temperatura ambiente por um período aproximadamente de dois anos.

#### 3.1.11 Tempo Aberto

O tempo aberto de uma tinta prende-se com o tempo com que esta permanece húmida e permite retocar a sua superfície sem evidenciar marcas. Também esta característica foi determinada recorrendo a uma norma interna (NCIN), onde se pretendeu avaliar a aplicabilidade em condições de temperatura e humidade adequadas.

Os resultados são expressos em minutos.

#### 3.1.12 Avaliação de Odor

O cheiro é uma característica importante das tintas, uma vez que é uma das mais perceptíveis no primeiro contacto que o aplicador tem com estes produtos. Aqueles que são de base aquosa têm um cheiro muito menos proeminente do que os produtos de base solvente, como já foi previamente referido. A avaliação desta característica consegue ser bastante subjetiva, na medida em que cada pessoa tem percepções de cheiro díspares. Foi usada uma norma interna (NCIN) e usada uma escala para fazer-se a avaliação. Esta compreendia determinados valores, de 0 a 5, de acordo com a intensidade do cheiro, isto é, isento, impercetível, baixo, moderado, acentuado e muito intenso, respetivamente.

#### 3.1.13 Secagem

Relativamente à secagem de uma tinta, a norma que abrange a determinação desta característica é também ela interna (NCIN). Pretende determinar os vários estados e graus de secagem na formação da película de revestimentos orgânicos normalmente sob condições de temperatura ambiente. Assim, são avaliados três tipos de secagens: a secagem superficial, a secagem de endurecimento e a secagem de profundidade. A primeira diz respeito ao tempo até ao qual a película é tocada ligeiramente e, sob esse mesmo toque, não apresenta quaisquer marcas pronunciadas. Na segunda secagem, a película é considerada endurecida quando é exercida uma pressão com o polegar e este não deixar nenhuma marca do dedo na película. Considera-se, portanto, o tempo ao fim do qual isto acontece. Por último, a secagem de profundidade compreende o tempo ao fim do qual a película

sofre uma pressão e torção com o polegar e este não deixa nenhuma marca de distorção ou não apresenta vincos e desprendimento.

Desta forma, os resultados são apresentados temporalmente, em minutos ou horas.

#### 3.1.14 Resistência de uma película de tinta à água líquida e amoníaco

Como o próprio nome indica, este método de ensaio pretende determinar a resistência de uma película de tinta à sua degradação por contacto com água líquida, nomeadamente ao empolamento ou enrugamento. Os resultados são expressos com um valor numérico de 0 a 10, de acordo com o tempo em que a película começa a surgir degradada. Até 1 minuto, é classificada como zero; acima de 1 minuto é avaliada de 1 a 9 e, no caso de ser classificada como 10, deve ainda ser testado o grau de amolecimento da película de tinta. Caso apresente amolecimento é colocado o sufixo S e caso a película recupere o empolamento ou enrugamento é colocado o sufixo R. Para esta avaliação é usada uma norma interna (NCIN).

Para o caso de determinar-se a resistência da película de tinta ao amoníaco, é então usada uma solução aquosa de amoníaco em substituição à água líquida e procede-se do mesmo modo usando a mesma escala para avaliação.

#### 3.1.15 Resistência à marcação dos dedos

O principal objetivo deste ensaio é de determinar a resistência de uma película de tinta à marcação ou manchamento originada pela migração dos óleos presentes nos dedos das mãos, após repetido manuseamento. Foi usada uma norma interna (NCIN) para efetuar a avaliação, em que é medido o índice de refletância da película antes e após a aplicação do óleo. Quanto maior for este valor, maior é a penetração do óleo na película e, por isso, menor será a resistência à marcação dos dedos.

O valor final é dado em percentagem de perda de índice de refletância.

#### 3.1.16 Avaliação da resistência à pegajosidade de uma película de tinta (*Blocking*)

Para avaliação desta característica recorreu-se a uma norma interna (NCIN) e pretende-se avaliar a tendência de uma superfície pintada apresentar uma pegajosidade indesejável, quando se promove o contacto entre duas películas de tinta ou entre uma película de tinta e uma outra superfície, durante um determinado período de tempo.

Os resultados são dados de acordo com uma escala numérica, de 1 a 5, correspondendo este último a um mau *blocking*.

### 3.1.17 Aderência/Quadrícula

A aderência foi determinada segundo a Norma Portuguesa EN ISO 2409:2015 e descreve um método de ensaio para determinação da resistência dos revestimentos à separação dos substratos quando a película é cortada até ao substrato, com uma configuração tipo quadrícula. A propriedade medida por este método de ensaio empírico depende, entre outros fatores, da aderência da película à camada anterior ou ao substrato. Não deve, contudo, ser visto como um meio de medição de aderência.

A avaliação propriamente dita é dada em seis graus, correspondendo um valor de 0 a 5, de acordo com as semelhanças existentes entre a ilustração respetiva, presente na norma, ao valor e a zona de ensaio.

### 3.1.18 Aplicação Rolo e Trincha

Os esmaltes fabricados foram sujeitos a avaliação prática, isto é, avaliados relativamente às propriedades de aplicação quando aplicados à trincha, nomeadamente, a facilidade de aplicação, a existência de salpicos, a opacidade húmida e seca, o espalhamento, no que toca à uniformidade da tinta e ainda o aspeto final. É usada uma escala numérica de 1 a 5, que faz corresponder cada número a uma escala de avaliação. Assim, ao número 1 faz-se corresponder um aspeto e comportamento mau, ao dois um comportamento medíocre, ao 3 satisfatório, ao 4 bom e ao 5 um comportamento e aspeto muito bom.

Recorreu-se a uma norma interna (NCIN).

### 3.1.19 Rendimento 98 %

O rendimento é determinado a uma dada razão de contraste. Neste caso, essa razão foi de 98 %, tendo-se usado para isso mesmo a Norma Portuguesa EN ISO 6504-3:2011. O valor obtido é sinónimo de uma área coberta com 98 % de opacidade seca para 1L de esmalte produzido e, por isso, quanto maior o valor de rendimento 98 % maior será a área coberta.

Os resultados são expressos em m<sup>2</sup>/L.

### 3.1.20 Resistência ao choque dos revestimentos

Para avaliação desta característica foi usada a norma ASTM D 2794, com a qual se pretendeu avaliar o efeito da deformação causada numa película de tinta e do seu substrato por um choque aplicado.

Os resultados correspondem à altura a partir do qual um determinado peso colocado a uma dada distância da amostra a analisar apresenta diferenças visuais na película, a nível de fissuração principalmente.

#### 3.1.21 Temperatura mínima de formação de película

A temperatura mínima de formação de película, TMFP, foi determinada com base na norma ISO 2115-1996 e especifica a temperatura mínima até à qual a película de tinta se forma sem qualquer alteração, isto é, sem apresentar fissuração ou farinação.

Os resultados são expressos em °C.

#### 3.1.22 Resistência UV-A

Para ser possível determinar a resistência à radiação ultravioleta A (UV-A) seguiu-se a norma EN ISO 16474-3, sendo que os esmaltes fabricados foram expostos a este tipo de radiação com recurso a lâmpadas fluorescentes. O período de exposição é por norma, de 1500h, onde se analisam semanalmente algumas características, tais como, a brancura, o brilho, o amarelecimento, o empolamento, a fissuração, descamação ou pulverulência.

#### 3.1.23 Alongamento de um revestimento orgânico provocado por um mandril cónico

Este ensaio pretende determinar a resistência à fissuração de revestimentos orgânicos sobre painéis metálicos avaliando, portanto, a flexibilidade dos produtos.

Estes revestimentos são aplicados com uma espessura uniforme em painéis metálicos, sendo que após a cura dos mesmos os painéis são colocados e alongados sobre um mandril cónico e é testada a resistência à fissuração do revestimento. Pretende simular o alongamento que os produtos sofrem quando são dobrados durante o fabrico ou quando são danificados em serviço.

Os resultados são apresentados de acordo com o diâmetro do mandril a partir do qual ocorre fissuração no revestimento.

#### 3.1.24 Dureza Persoz

Com o ensaio de amortecimento do pêndulo Persoz compreende-se que a amplitude de oscilação de um pêndulo tocando uma superfície decresce mais rapidamente quanto mais suave for a superfície, usando para isso a norma EN ISO 1522.

Pretende-se, portanto, determinar o tempo que o pêndulo demorou em diminuir a amplitude do seu movimento, sendo que quanto mais curto for este tempo de amortecimento, menor será a dureza do revestimento.

Os resultados são apresentados em segundos.



## **CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO**

O presente capítulo será dividido em quatro subcapítulos, para uma melhor análise e discussão dos resultados obtidos.

Posto isto, no primeiro subcapítulo, serão abordados os resultados relativos ao desenvolvimento dos esmaltes com os ligantes em estudo.

Num segundo subcapítulo, serão discutidos e analisados os valores obtidos dos diversos ensaios realizados para a caracterização em fase líquida dos esmaltes fabricados.

No terceiro subcapítulo serão apresentados os resultados da caracterização durante a aplicação dos produtos e, por fim, no quarto subcapítulo, dar-se-á destaque aos resultados provenientes da caracterização após aplicação do produto, em particular aos correspondentes ao envelhecimento acelerado e exposição à radiação ultravioleta.

### **4.1 Desenvolvimento dos esmaltes**

Para análise da performance dos ligantes em estudo, foi então necessário realizar o fabrico dos esmaltes a eles associados. Ao longo do texto, estes estarão identificados numericamente, ao qual se faz corresponder um único ligante. Do 1 ao 23 estão envolvidos ligantes acrílicos, sendo que os alquídicos estão na base da formulação dos esmaltes 24 ao 26.

Para isso, foi primeiramente definido que o produto a desenvolver teria um acabamento acetinado, o que quer dizer que, segundo a norma portuguesa EN ISO 2813:2016, o brilho a 60° da superfície revestida com este mesmo produto deveria apresentar valores compreendidos entre um mínimo de 30 e um máximo de 35 UB.

Além disso, foi também definido *a priori* outro parâmetro para o qual o produto deveria ser formulado. Este referia-se aos valores de viscosidade Stormer, os quais deveriam estar entre um mínimo de 100 e um máximo de 110 UK, uma vez que correspondia ao intervalo de valores que se apresentava como o mais indicado para o tipo de produto a ser desenvolvido.

Estando então os principais parâmetros a ter em conta para o fabrico dos diversos esmaltes definidos, foi realizado um primeiro fabrico com um dos ligantes em estudo, de onde se otimizou para os parâmetros previamente referidos. Esta otimização serviu principalmente para verificar quais seriam as alterações e observações a realizar para se chegar àquela que seria a formulação base para os restantes fabricos, com os demais ligantes.

No entanto, teve de ser tida em conta a percentagem de sólidos que cada ligante apresentava, a qual, como é dito no capítulo 2.3.1 e 2.3.2, influenciava diretamente o valor de CVP e de percentagem de sólidos em peso da formulação. Mediante a percentagem de sólidos de cada ligante, estaria a si associada uma determinada quantidade deste componente a adicionar na formulação. Contudo, esta quantidade teórica não foi rigorosamente a utilizada, dado que uma das influências diretas do ligante numa formulação é de alterar o brilho, mais especificamente de subir o seu valor. Dessa forma, a quantidade de ligante teve de ser inevitavelmente adaptada dado que se pretendia colocar o brilho a 60° num intervalo de valores específico, como já foi explicado. Na tabela A1, encontram-se então os valores finais de CVP e percentagem de sólidos dos esmaltes obtidos.

Por causa dessa adaptação é que se verificam as maiores diferenças nos valores de percentagem de sólidos em peso nos esmaltes 1, 18 e 23, bem como nos esmaltes alquídicos, 24 ao 26.

É importante referir que todos os esmaltes em desenvolvimento foram comparados com três diferentes produtos de referência, sendo estes posteriormente designados por R1, R2 e R3. Mais ainda, o produto R3 é tido como termo comparativo uma vez que garante ao consumidor uma durabilidade de 40 anos e uma elevada resistência a ambiente exterior.

## **4.2 Caracterização em fase líquida**

Na caracterização em fase líquida de um revestimento são analisadas características como as viscosidades Stormer e de Cone e Prato, a massa volúmica, a estabilidade acelerada, o grau de dispersão, o pH, o espalhamento, os escorridos e as secagens dos produtos, bem como a avaliação ao odor.

No que ao fabrico propriamente dito diz respeito, são encontrados na tabela B1 os valores relativos ao grau, tempo e rotações por minuto de dispersão dos fabricos realizados.

Através da sua observação, é possível constatar que os esmaltes formulados com ligantes acrílicos possuem todos o mesmo tempo de dispersão, assim como velocidades de rotação semelhantes, necessárias à dispersão. As diferenças que possam existir neste aspeto prendem-se com a avaliação visual da pasta de moagem, a qual no caso de estar muito espessa ou não aparentar facilidade em envolver e dispersar todas as partículas de pigmento e cargas adicionadas, exigiria uma maior velocidade de rotação. De uma forma geral, todos atingiram no tempo estipulado um grau de dispersão superior ao que era pedido, o qual correspondia a 4 Hegman. Caso o grau de dispersão baixasse, significava que o produto estaria a ter tendência para depositar ou a flocular, algo que não se revela favorável pois irá

condicionar quer o aspeto da película final quer a aplicabilidade do produto, não esquecendo o facto de confirmar que o produto não é estável.

#### 4.2.1 Estabilidade acelerada

Relativamente a este parâmetro, a estabilidade, é importante tê-lo em conta uma vez que, tal como é dito no ponto 3.1.10, vai indicar se o produto tem a capacidade de se manter ao longo do tempo com as características com as quais foi formulado. Dessa forma, o facto de decidir-se se é ou não estável depende dos valores obtidos para os parâmetros que são analisados. Como se verifica pelas tabelas B2, B3 e B4 presentes no Anexo B, existem alguns esmaltes cujos parâmetros após estabilidade extrapolaram, o que indica que a sua formulação terá de ser alterada para garantir que as características com as quais são formulados se mantêm no intervalo de valores desejado e previamente definido. Um deles, nomeadamente o esmalte 21, não apresenta qualquer tipo de valor uma vez que não foi possível analisá-lo, como prova a figura B1.

Primeiramente, pela tabela B2, verifica-se que cerca de dezanove esmaltes apresentam um valor de viscosidade Stormer fora do intervalo pretendido, estando os restantes sete dentro. O intervalo de viscosidade foi definido precisamente por ser o indicado no que toca à facilidade de aplicação e aspeto de película do tipo de produto em questão.

Quanto à variação do índice de amarelecimento e de brancura, são duas características opostas, ou seja, quanto maior o valor de índice de brancura menor será o valor para o índice de amarelecimento, visto que o produto apresentará menor tendência para amarelar. O aumento de um pode não corresponder exatamente à diminuição do outro, mas têm uma relação inversamente proporcional. Pela mesma tabela, os melhores esmaltes a este nível serão então o 2, 6, 17 e 20 pois, apesar de sofrerem um aumento do valor inicial, esse aumento a nível percentual é dos menores evidenciados, sendo pouco superiores aos evidenciados pelos produtos de referência, não tendo tecnicamente uma influência direta no aspeto visual da película. No caso do esmalte 25, é apresentado o menor aumento percentual, contudo, este esmalte não é considerado como melhor dado que parte do maior valor de  $Y$ , facto que é visível quando aplicado em carta leneta, como mostra a figura B2.

A nível da opacidade, os esmaltes 1 e 23 são os que mais perdem a capacidade de cobrir o substrato, apresentando valores de perda semelhantes aos do produto R1, como mostra a tabela B3, o que faz com que, quando comparados com este produto tenham uma perda de opacidade aceitável.

Também nesta tabela se encontram os valores de pH, assim como a verificação da existência de sinérese ou diferença de fases e depósitos, parâmetros a ter em conta na estabilidade. De uma forma

generalizada são poucos os esmaltes fabricados que apresentam deposição de sólidos após estabilidade, algo que se revela como favorável, indicando que os componentes sólidos dos fabricos, os pigmentos e as cargas nomeadamente, não depositam ou floculam, não condicionando, portanto, o aspeto do produto. Todos aqueles que apresentaram depósito, foi possível homogeneizar a mistura com mais ou menos tempo associado a essa operação. Quanto aos valores de pH e à variação dos mesmos, verifica-se que a maior variação se dá no esmalte 9 e 25.

Por último, mediu-se também a variação de brilho a 60°, parâmetro que foi já anteriormente referido como importante a definir e manter nos fabricos, uma vez que se pretende que estes tenham um acabamento acetinado. Assim, pela observação da tabela B4, constata-se que existem algumas variações nesta característica. Os que mais variam o valor de brilho correspondem aos esmaltes 6, 7, 17 e 24.

Relativamente às outras características que são abordadas na caracterização em fase líquida, os resultados obtidos são apresentados na tabela B5 presente no Anexo B.

Por ela se constata que os valores de viscosidade Stormer se encontram, como era desejado, dentro do intervalo de 100 a 110 UK. Este parâmetro é uma propriedade dos fluidos que determina a resistência dos mesmos face ao escoamento, estando associada a tensões de corte baixas, comparativamente à outra viscosidade medida, a de Cone e Prato. Posto isto, são também apresentados os valores obtidos para esta última característica, a qual se relaciona com a facilidade de aplicação do produto e com tensões de corte bastante superiores. Quanto menor for o valor de viscosidade Cone e Prato, maior será a facilidade com que se aplica o produto. Deste modo, aqueles que teoricamente apresentaram melhor facilidade de aplicação serão os esmaltes 2 e 13.

Também em fase líquida se avalia a tendência de escorridos dos produtos e de *leveling*. Este último diz respeito precisamente à capacidade que os produtos têm para unir e fluir quando aplicados sobre o substrato que se pretende cobrir, garantindo uma uniformidade da película do revestimento. Pela tabela B5, os valores de *leveling* obtidos são maioritariamente médios, sendo que os esmaltes 8 e 23 se evidenciam pela positiva dado o valor mais elevado de *leveling* que apresentam, tal como o produto R2. Contrariamente, o esmalte 2 tem um *leveling* mau, o qual é igual ao do produto R3, o que indica que serão esses os produtos que mais aspeto trinchado apresentarão quando aplicados. Por outro lado, e tal como é dito no capítulo 3.1.9, os resultados de escorridos são apresentados em  $\mu\text{m}$ , significando que a partir daquela espessura o produto irá escorrer. Como é então intuitivo, quanto maior o valor de escorridos melhor será o aspeto final da película, uma vez que o produto terá resistência a escorrer a

uma espessura elevada. Todos os esmaltes têm valores elevados de escorridos. Pela negativa, no entanto, podem ser destacados os esmaltes 16 e 18.

Foi também medida a massa volúmica prática de cada esmalte fabricado. Os resultados a isto referentes são apresentados também na tabela B6. Alguns dos fabricos apresentam valores ligeiramente acima do valor máximo definido como aceitável, nomeadamente o esmalte 1, 7, 10 e 21, algo que poderá estar relacionado com o facto de esses mesmos esmaltes terem a si associadas algumas alterações a nível de fabrico, na medida em que foi necessário fazer pós-adições para que o valor de viscosidade Stormer ficasse no intervalo anteriormente estipulado como correto.

A secagem dos produtos também foi analisada e, de acordo com o que se diz no capítulo 3.1.13, apresenta três diferentes categorias. Os resultados obtidos são apresentados na tabela B7.

Relativamente à secagem superficial, tem a haver sobretudo com o tempo a partir do qual a película de um produto deixa de agarrar qualquer tipo de poeira que possa existir no ar, não ficando desta forma a película danificada. Tal como diz a norma usada para avaliar esta característica, este tipo de secagem é usualmente designado de *dust-free dry time*, o que significa precisamente, livre de poeiras. Na generalidade, os esmaltes fabricados apresentam valores semelhantes, que rondam os dez a quinze minutos, à semelhança dos produtos de referência.

A secagem mais importante a ter em conta é a de endurecimento, a partir da qual a película do revestimento inicia o seu processo de cura e se encontra já quase na totalidade seca. Como se pode observar, os valores de secagem dos esmaltes alquídicos são superiores aos acrílicos, devido ao processo de oxidação que os primeiros envolvem. Quanto aos produtos de referência possuem valores ligeiramente acima dos esmaltes acrílicos fabricados.

Por último, são também apresentados os resultados referentes à secagem em profundidade, na qual também se verificam algumas disparidades, seja entre os diversos ligantes ou entre estes e os produtos de referência. Estas diferenças podem ser justificadas pelas TMFP dos polímeros, sendo que no caso dos esmaltes alquídicos o facto de serem usados secantes interfere novamente nos valores obtidos para os resultados.

Por último, foi avaliado o odor dos esmaltes. Por se tratar de uma característica bastante subjetiva, foi primeiramente feita a avaliação dos produtos de referência com a ajuda de mais intervenientes. Posteriormente, os esmaltes fabricados foram avaliados em termos comparativos com os produtos de referência. Assim, pela tabela III, os esmaltes que serão mais desagradáveis quando aplicados serão os esmaltes 12, 21, 23, 24 e 25. Contudo, nenhum destes possui um odor tão intenso ou desagradável como o produto R3, o qual evidenciou um odor forte a amoníaco.

Tabela III - Avaliação ao odor dos esmaltes fabricados e produtos de referência

<b>Classificação de odor</b>	<b>Esmalte</b>
<b>Impercetível</b>	4   6   18   1
<b>Baixo</b>	R2   2   3   5   13   14   15   16   19   26
<b>Moderado</b>	R1   7   8   9   10   11   17   20   22
<b>Acentuado</b>	12   21   23   24   25
<b>Muito intenso</b>	R3

### 4.3 Caracterização durante aplicação

Quando um produto é aplicado, evidenciam-se algumas características que só podem ser avaliadas nesse preciso momento. Fala-se da facilidade de aplicação do produto, da tendência do produto salpicar e escorrer, o tipo de espalhamento que apresenta, a opacidade húmida e seca, assim como o aspeto final de película e o tempo aberto.

Na prática, a boa e fácil aplicabilidade do produto, assim como o aspeto final de película são apresentados na tabela C1. Se se compararem os valores de viscosidade Cone e Prato e a avaliação feita face à facilidade de aplicação prática, verificam-se algumas contradições. Exemplo disso são os esmaltes 2 e 13, que estavam referenciados como os melhores em termos de aplicabilidade quando se tinha apenas o valor de viscosidade Cone e Prato em análise. Quer isto dizer que a facilidade de aplicação de um produto deve ser avaliada praticamente, com aplicação direta, à trincha ou rolo, no substrato desejado, de modo a perceber se o atrito sentido no objeto de aplicação é elevado ou não, assim como a tendência que o produto terá para nivelar e fluir. Posto isto, pode concluir-se que o bom espalhamento estará relacionado com os valores de *leveling* obtidos, de onde, comparando as tabelas B5 (Anexo B) e C1 (Anexo C), se denota que a avaliação prática contradiz em parte o bom *leveling*. Exemplo disso são os esmaltes 5, 8, 11, 12 ou 23 que têm dos maiores valores de *leveling* e, no entanto, não apresentam o melhor aspeto de película ou o melhor espalhamento. Contudo, é unânime que todos os esmaltes fabricados apresentam um corpo/enchimento satisfatório.

Também pela análise da tabela C1, se verifica que todos os esmaltes apresentam uma boa avaliação no que toca à não existência de salpicos, assim como de escorridos, algo que é concordante com o que se observa na tabela B5. Quanto à opacidade húmida e seca, existem também algumas variações a nível de resultados. O que melhor classificação apresenta na opacidade seca é o esmalte 18 que, apesar de ser o melhor entre os fabricos realizados, tem uma classificação média e longe de ser a indicada como desejada. Na opacidade húmida, os esmaltes com melhor classificação são o 1, 2, 3, 4,

6 e 16. Também neste caso se evidencia uma classificação mediana, a qual se assemelha com os produtos R1 e R2.

A avaliação de todas estas características num todo permite ao aplicador avaliar o aspeto final da película, fator esse que se revela como importante no que à avaliação visual diz respeito, assim como ao que se pode esperar quando for aplicado o esmalte em questão no substrato desejado. Dessa forma, e tendo em conta a avaliação dos produtos de referência, verifica-se que a avaliação dada aos esmaltes fabricados é fraca, na medida em que varia entre o medíocre e o satisfatório, novamente. É, contudo, importante ter em conta que as aplicações para avaliação prática foram realizadas em chapa de flandres. Este é um tipo de material inerte, ou seja, que não absorve qualquer quantidade de produto. Tendo em consideração que o substrato para o qual os esmaltes estão a ser desenvolvidos é a madeira que, tal como visto no capítulo 2.5, consiste num material que varia bastante e que absorve os revestimentos, o comportamento relativamente às características avaliadas durante aplicação, bem como o aspeto final da película, terão resultados diferentes e muito provavelmente melhores.

Por fim, é sabido que no caso de produtos aquosos o tempo aberto é bastante inferior dos produtos de base solvente. No caso dos esmaltes desenvolvidos, pela tabela IV verifica-se que todos eles possuem valores inferiores aos referentes aos produtos de referência. Os que se destacam pela positiva são os esmaltes 20 e 22, ambos formulados com ligantes acrílicos. Para este parâmetro apresentar valores maiores e, por isso, melhores, poderia ser adicionada à formulação uma maior percentagem de solventes ou glicóis. No entanto, esta adição teria de ser limitada, dadas as condicionantes e obrigações a cumprir no que toca à libertação de COVs (Mccreight, Stockl, Testa, & Seo, 2011).

Tabela IV - Valores de tempo aberto dos esmaltes fabricados e produtos de referência

<b>Tempo aberto (minutos)</b>	<b>Esmalte</b>
8	3   6
10	2   4   10   11   24   26
12	1   7   8   13   15   16   17
14	5   9   12   14   18   19   21   23   25
16	20   22
20	Produto R1
22	Produto R2
32	Produto R3

#### 4.4 Caracterização após aplicação

É provavelmente após aplicação dos produtos que se conseguem analisar uma série de parâmetros importantes para caracterizar o tipo de produto, por exemplo. Entre alguns desses parâmetros encontram-se o brilho, a resistência à água líquida, amoníaco e marcação dos dedos, dureza pendular, o rendimento a 98 %, opacidade, índice de amarelecimento e brancura, a aderência e, duas das características mais importantes a analisar neste projeto, o *blocking* e a resistência à radiação ultravioleta.

Como é referenciado no capítulo 2.3.2, o brilho depende sobretudo de duas matérias-primas: da carga e do ligante usados, sendo que a primeira possui uma relação de proporcionalidade inversa e a segunda uma relação de proporcionalidade direta no valor de brilho obtido. Como tal, apesar da carga usada nos esmaltes 1 ao 23 ser sempre a mesma, a quantidade em cada formulação de cada um desses esmaltes variou, pelos motivos já enunciados no início deste capítulo IV. Pela tabela D1 (Anexo D), verifica-se que alguns dos valores de brilho estão ligeiramente superiores ao valor máximo de 35 UB, o que se prende principalmente com a técnica de fabrico adotada no decorrer do projeto. Mais especificamente, numa primeira fase era feito um primeiro fabrico para uma quantidade reduzida de produto, a fim de perceber que alterações a formulação usada para cada esmalte teria de sofrer no que à quantidade de espessantes, cargas e ligantes diz respeito. Depois desses três fatores sofrerem adaptações para a quantidade certa procedia-se ao fabrico para uma quantidade superior. Ora, este aumento de escala pode ter provocado, nos esmaltes onde se verifica um valor máximo de brilho superior a 35 UB, formas diferentes de reação entre os demais componentes da formulação, o que resultou então nessa variação do valor de brilho. No entanto, por uma questão de otimização de tempo e melhor gestão do mesmo, essa variação foi desprezada.

Também relativamente ao brilho foi avaliada a sua variação, ao ar e ao escuro, por um período de um mês, valores que se apresentam também na tabela D1. Pretendia-se quantificar, por assim dizer, a tendência de cada esmalte em perder ou ganhar brilho. Como é intuitivo, o objetivo é ter um produto que mantenha o brilho no intervalo desejado, a fim de não perder a classificação com a qual o seu acabamento foi projetado, isto é, acetinado. Desta variação se constata que o esmalte que pior comportamento apresenta é o esmalte 5, pois é aquele que maior perda de brilho apresenta.

Da mesma forma, os esmaltes 2 e 6 também perdem bastante brilho no escuro, saindo do intervalo previamente definido. Por outro lado, os esmaltes 4 e 12 são os que mais perda apresentam ao ar, juntamente com o esmalte 5, de entre os acrílicos.

Comparando com os produtos de referência, é importante referir que o produto R3 possui um valor de brilho mais elevado porque tem um acabamento brilhante, não tendo por isso o valor a 60°



semelhante aos restantes produtos de referência ou aos esmaltes desenvolvidos. Ainda assim, desempenhou um papel comparativo pelas razões já enunciadas anteriormente.

Quanto aos esmaltes alquídicos, os esmaltes 24 e 26 evidenciam-se como tendo o pior comportamento dado que apresentam uma variação no valor de brilho, seja ao ar ou ao escuro, superior ao outro esmalte alquídico e aos produtos de referência.

Também se verificou a variação ao ar e ao escuro durante um mês para o índice de amarelecimento e de brancura, como mostra a tabela D2.

No que toca ao amarelecimento, os melhores esmaltes, isto é, aqueles que menos mostram tendência para amarelecer com o tempo são os 6, 10, 12, 14 e 20. Por outro lado, verifica-se também que existem esmaltes cuja variação do valor de índice de amarelecimento é elevada, ou seja, a sua tendência para amarelecer quando aplicados no substrato será maior, como mostra a tabela V.

Tabela V - Esmaltes com pior classificação para a variação do índice de amarelecimento após um mês, ao ar e ao escuro

Esmalte	Valor $Y$ (%)	Variação ao ar		Variação ao escuro	
		Valor (%)	$\Delta$ (%)	Valor (%)	$\Delta$ (%)
<b>21</b>	1,34	0,09	6,7	0,86	64,2
<b>24</b>	5,19	0,02	0,4	3,64	70,1
<b>25</b>	6,32	0,61	9,7	2,19	34,7
<b>26</b>	6,09	0,09	1,5	4,28	70,3

Essa tendência é também comprovada pelos valores percentuais que se encontram na mesma tabela. Apesar de alguns deles partirem de valores de  $Y$  elevados, a nível percentual são também aqueles cuja variação é maior. Relativamente ao esmalte 21, o seu valor inicial de  $Y$  é semelhante ao dos produtos R1 e R2 (tabela D2). Contudo, com a variação que sofre, sobretudo ao escuro, essa semelhança deixa de existir. Na prática, estes resultados não são favoráveis, isto porque quando o consumidor adquire um produto branco, pretende que o substrato que quer revestir fique permanentemente dessa forma e que não amareleça ou perca a brancura. Por isto mesmo, a análise desta característica torna-se importante.

O índice de brancura seria, à partida, contrário ao índice de amarelecimento, dado que quanto mais branco um produto é, menos amarelo será. Dessa forma, três dos esmaltes que apresentam melhor comportamento relativamente ao pouco aumento de índice de amarelecimento correspondem precisamente àqueles que melhores desempenhos apresentam no índice de brancura, uma vez que a variação deste parâmetro é das menores constatadas. São, portanto, os esmaltes 6, 10 e 14. Os

esmaltes 7 e 13 também são considerados como melhores dadas as suas variações. Se se olhar apenas para o valor do índice de brancura, denota-se então que quatro desses não são, no entanto, os que maior brancura apresentam. Relativamente a isso, destacam-se os esmaltes 2, 5 e novamente o 6.

Nestes dois parâmetros, é ainda possível verificar que os esmaltes 24, 25 e 26 possuem valores de brancura bastante mais baixos e de amarelecimento mais elevados do que os restantes. Isto acontece porque os ligantes associados a estes esmaltes são alquídicos e, como tal, necessitam de ter na sua constituição secantes. O secante utilizado no fabrico destes esmaltes foi sempre o mesmo e possuía uma cor alaranjada muito forte, o que influenciou a cor do produto a partir do momento que foi adicionado ainda na fase de fabrico. Como é dito no capítulo 2.4.2, os ligantes alquídicos têm uma forte tendência a amarelecer o produto no qual estão inseridos quando expostos no escuro. Esse facto é verificado e concordante com o valor obtido para a variação de índice de amarelecimento ao escuro.

Tendo, por último, em conta os produtos de referência, todos os esmaltes referidos como melhores na variação do índice de amarelecimento têm valores mais favoráveis do que o produto R1 ou R2. Quanto ao produto R3, mesmo com uma variação baixa, há um esmalte que se assemelha e supera os respetivos valores, nomeadamente o esmalte 6. O produto R2 é aquele que pior valor de índice de brancura possui tendo em conta apenas os esmaltes cujo ligante é acrílico.

Olhando para as resistências dos esmaltes, valores das quais estão dispostos na tabela D3, analisaram-se três diferentes tipos: a resistência à água líquida, ao amoníaco e à marcação dos dedos, que pretende simular a resistência à absorção dos óleos naturalmente presentes nos dedos.

A maior consistência de resultados foi obtida, precisamente, na resistência à água líquida, uma vez que apenas um dos esmaltes desenvolvidos possui um resultado desfavorável, nomeadamente o esmalte 7. Quer isto dizer que, quando a madeira revestida com este esmalte estiver em contacto com a água, terá mais suscetibilidade e será mais propícia a apresentar empolamento, por exemplo, dado ser esta uma das consequências da ação da humidade em revestimentos aplicados em madeira, como foi visto no ponto 2.6.2. Todos os outros se evidenciam como resistentes à água líquida considerando o método aplicado. É importante ter em conta que esse mesmo método não tem robustez ou rigor suficiente para determinar se um esmalte é ou não resistente à ação da água.

Relativamente à resistência ao amoníaco, os esmaltes 2, 3, 5, 6, 7, 9, 17, 19 e 26 apresentam um pior comportamento relativamente a todos os outros esmaltes bem como aos três produtos de referência. O comportamento que se pode esperar destes esmaltes quando em contacto com o amoníaco encontra-se exemplificado na figura D1. Os restantes esmaltes têm uma resistência igual ou superior

àquela evidenciada pelos produtos de referência, ou seja, quando em contacto com uma solução aquosa de amoníaco não serão tão facilmente degradados.

A última resistência avaliada foi à absorção dos óleos presentes nos dedos, que podem influenciar a refletância dos produtos, tornando-os mais escuros. Dessa forma, quanto maior os valores de refletância, maior será a penetração dos óleos e por isso menor será a resistência à marcação dos dedos. Os que ganham melhor destaque neste aspeto são os esmaltes 7, 10 e 15 uma vez que apresentam percentagens de perda de  $Y$  negativas, o que significa que não têm qualquer tendência a absorver os óleos. Por outro lado, aquele que terá mais tendência para absorver os óleos é o esmalte 5, tendo cerca do dobro dos valores apresentados pelos produtos R1 e R2. Todos os outros esmaltes têm valores que se encontram entre estes dois produtos de referência e o produto R3.

São apresentados na tabela D4 os valores obtidos para o rendimento a 98 % e a opacidade. A primeira característica enunciada diz respeito à quantidade de superfície que se consegue revestir com um litro de produto, garantindo uma opacidade de 98 % nessa aplicação. Seguindo então este raciocínio, quanto maior for o valor obtido de rendimento a 98 %, maior será a área que um litro desse produto consegue cobrir. Assim sendo, o melhor esmalte a este nível é o esmalte 6 que apresenta inclusive um valor superior ao produto R2. Contrariamente a isto está o esmalte 25 que, juntamente com o esmalte 7, apresentam valores inferiores ao produto R1. Todos os outros têm valores compreendidos entre o produto R1 e R2.

Quanto à segunda característica, é explicado no ponto 3.1.6 que diz respeito à capacidade que um produto tem de cobrir um determinado substrato e, como tal, quanto maior for o valor de opacidade melhor e maior será essa mesma capacidade. Posto isto, e tendo em conta o melhor valor dos produtos de referência, produto R3 nomeadamente, praticamente todos os esmaltes têm valores semelhantes ou até mesmo superiores. Pode-se, no entanto, destacar os esmaltes 1, 15, 21 e 23. Já com os produtos R1 e R2, acontece que todos têm valores superiores à exceção do esmalte 25, o qual tem um ligante alquídico. Também o esmalte 26, que parte de um ligante alquídico, apresenta um valor de opacidade inferior ao do produto R1, porém superior ao do produto R2.

A aderência, dureza pendular, a resistência ao choque, flexibilidade e *blocking* também foram parâmetros ensaiados que se encontram discriminados na tabela D5.

A mesma uniformidade de resultados apresentados no ensaio de resistência à água líquida foi verificada no ensaio de aderência em quadrícula. O esquema de pintura utilizado correspondeu a três demãos aplicadas em toda a superfície de madeira, sendo ela pinho, de forma direta e sem diluição.

Como é referido na descrição técnica, no ponto 3.1.17 mais especificamente, este teste pretende determinar a resistência dos revestimentos à separação dos substratos quando a película é cortada até ao substrato e não avaliar a aderência da película. A avaliação disto mesmo é feita numa escala numérica, num total de seis graus diferentes, de acordo com o aspeto visual do destacamento da película. Os três primeiros graus são considerados satisfatórios de acordo com a Norma Portuguesa EN ISO 2409:2015 e, dessa forma, todos os esmaltes fabricados possuem uma boa avaliação nesta característica. Isto é também concordante com os resultados referentes aos três produtos de referência.

Relativamente à dureza dos revestimentos, esta relaciona-se com o comportamento viscoelástico que apresentam. No caso da dureza pendular, caso não haja qualquer tipo de elasticidade, o amortecimento do pêndulo será mais demorado e conseqüentemente os revestimentos que apresentem este comportamento serão os considerados mais duros. O inverso, isto é, revestimentos menos duros, diz então respeito ao facto de possuírem mais elasticidade o que faz com que o tempo de amortecimento do pêndulo de 12° até 4° seja mais curto. Foi avaliada a dureza pendular após 24 horas e 7 dias da aplicação. Pela sua observação, verifica-se que há a tendência geral do valor de dureza aumentar após 7 dias, comparativamente aos verificados após 24 horas. Por se tratar de um método pendular, consegue detetar pequenas mudanças na dureza dos revestimentos e, por isso mesmo, torna-se um método eficaz para estudar o processo de cura ou secagem dos mesmos (Huang, Ma, Qiao, Wang, & Jing, 2014). Também foi verificado por Huang *et al*, que a dureza pendular aumenta com o tempo. Dessa forma, os resultados obtidos vão de encontro com a literatura. Tendo em conta os valores obtidos, notam-se algumas diferenças nos resultados, algo que pode ser explicado pelo facto da formulação dos produtos ter uma influência nas propriedades mecânicas das películas de filme. Esta influência prende-se com a quantidade de pigmentos e cargas utilizadas, bem como da quantidade de ligante. Estes influenciam o valor de CVP, o qual estabelece uma relação de proporcionalidade direta com o valor de dureza (Podgorski, Meiger, & Lanvin, 2017).

Olhando primeiramente para os esmaltes fabricados com resinas acrílicas, verifica-se que o esmalte 23 é o que apresenta maior valor de dureza. Por outro lado, o esmalte 5 é o menos duro. Se se comparar isto com os respetivos valores de CVP, constata-se que a teoria não é confirmada, uma vez que o esmalte 23, como mostra a tabela A1, é o que tem menor valor de CVP associado. Isto podia ser explicado pelo facto da dureza pendular para os pigmentos e cargas diferir (Podgorski et al., 2017). No entanto, de entre os esmaltes acrílicos o tipo de pigmento e carga usada é sempre o mesmo, pelo que estes dois componentes não são um fator variável ou decisivo. O outro parâmetro que pode então justificar este desvio à literatura é a TMFP. Esta, tal como é dito no capítulo 2.3.3, quanto maior for mais

dura será a película final do filme. Neste aspeto, a TMFP do polímero que dá origem ao esmalte 23 tem um valor de 5°C. Pela tabela D6 e contrariamente ao que seria de esperar, este esmalte não é aquele que possui o polímero com maior TMFP associada. No entanto, o esmalte 5 é dos que tem o polímero com menor valor de TMFP, ou seja, é um dos que deveria ser menos duro, tal como se comprova pelo valor de dureza obtido. Quanto ao esmalte 23, apesar da teoria não confirmar o valor obtido, há ainda outro aspeto que pode ser tido em conta para justificar o que se obteve. Trata-se da capacidade de reticulação dos ligantes. Esta envolve unir quimicamente duas ou mais cadeias poliméricas por ligações covalentes. A auto-reticulação (ou *self cross-linking*) envolve então a ligação do agente de reticulação ao esqueleto do polímero na resina, uma vez que é formada uma rede polimérica tridimensional pela junção de partículas poliméricas adjacentes provocada pelo desaparecimento da água. O resultado é um filme mais resistente e com maior dureza, com melhores propriedades de resistência mecânica e química (BASF, 2018; Nobel, Bv, Box, & Bergen, 2001). Posto isto, o esmalte em questão é precisamente um que apresenta este mecanismo pelo que a sua elevada dureza se encontra desta maneira justificada.

Por outro lado, no que toca aos esmaltes fabricados com ligantes alquídicos, o esmalte 26 revelou-se como menos duro de entre os três. Mais uma vez, os resultados não seguiram a tendência indicada como correta pela literatura pois este é aquele que apresenta maior CVP (tabela A1). Como este tipo de ligantes não tem a si associada uma TMFP, por causa do processo de oxidação que ocorre na secagem com a ajuda de secantes, pode dizer-se que o que influenciou a menor dureza foi o ligante em si, que pode ser mais macio que os restantes alquídicos.

Tendo, por último, em conta os valores dos produtos de referência, o esmalte 17 é aquele que melhor se assemelha ao comportamento a nível de dureza dos produtos de referência R1 e R3. Quanto ao produto R2, os que se assemelham são os esmaltes 1, 3, 6, 20 e 22.

Os ensaios de resistência ao choque e de alongamento por um mandril cónico estão relacionados com a flexibilidade de um revestimento. No caso da madeira, esta é uma propriedade muito importante, pois reporta a capacidade que o produto tem em acompanhar os movimentos que este substrato tem, dado que quando exposta às condições ambientais externas são provocados stresses que faz com que esta dilate e contraia. Assim, um filme flexível conseguirá acompanhar estes mesmos movimentos, o que resulta numa vida útil mais longa e numa boa performance generalizada.

Tendo em conta primeiro os resultados para os produtos de referência, todos eles têm um valor máximo de flexibilidade. Também a maioria dos esmaltes fabricados assim se comportam, sendo que a exceção corresponde ao esmalte 3. Este é formulado com uma resina acrílica, a qual tem a si associada normalmente um elevado peso molecular. Isto significa que não consegue penetrar nas paredes celulares

da madeira comparativamente com as alquídicas, que têm pesos moleculares inferiores (Nejad & Cooper, 2011). Por causa disto, o esmalte formulado vai ter tendência para formar um tipo de camada na superfície da madeira, a qual é propícia a fissurar e descamar mais facilmente devidos aos fatores mecânicos previamente referidos (Nejad & Cooper, 2016).

A resistência ao choque apresentou resultados bastante díspares, não havendo por isso um padrão relativamente ao comportamento dos ligantes acrílicos e alquídicos. Dentro do primeiro grupo, os esmaltes com melhor resistência foram os 5 e 17, sendo precisamente aqueles que mais se aproximam dos valores obtidos para o produto R3. Todos os outros esmaltes, sejam acrílicos ou alquídicos, possuem valores semelhantes ou inferiores aos outros dois produtos R1 e R2. É importante ter em conta que, o teste usado para avaliar o comportamento nesta característica é bastante mais severo do que as condições possivelmente encontradas numa normal exposição e/ou uso dos produtos, o que acontece por causa de serem realizados em película relativamente frescas e nada envelhecidas. Uma vez que há a tendência para perderem flexibilidade ao longo do tempo, devido à volatilização dos componentes livres plásticos e mudanças químicas (como a degradação), estes testes pretendem prever a operacionalidade dos revestimentos durante a sua vida útil (ASTM, 1995a).

Por último, são evidenciados os resultados de *blocking*. Esta era uma das características mais importantes a ter em conta, dado que mede a pegajosidade do produto quando em contacto com ele próprio. Este contacto, na prática, poderia ser encontrado num caixilho de madeira ou até numa porta ou portão, dada a aplicabilidade desejada para o produto a formular. Assim, cerca de oito esmaltes têm um mau *blocking*, de onde três possuem o valor máximo, os quais se assemelham ao produto R3.

#### 4.4.1 Envelhecimento Acelerado

O ensaio que maior importância tem para o trabalho em questão, no que toca a seleccionar os ligantes com melhor comportamento, é o ensaio de envelhecimento acelerado. A deterioração de revestimentos de exterior deve-se principalmente aos efeitos da radiação ultravioleta, humidade e temperatura. O processo de degradação é resultado da oxidação e dos efeitos dos stresses mecânicos. O ensaio de envelhecimento acelerado procura neste sentido intensificar estes efeitos para que a quebra e mau comportamento da película ocorra num espaço temporal muito mais curto do que aquele que se encontra no envelhecimento natural (Lambourne, 1987).

Por questões relacionadas com a gestão do tempo disponibilizado para a realização do projeto em questão assim como da disponibilidade de equipamentos, os provetes revestidos com os esmaltes fabricados não possuem o mesmo tempo de exposição no aparelho de envelhecimento acelerado. Assim,

para melhor discussão, organização e compreensão dos resultados obtidos, estes serão apresentados de acordo com o mesmo tempo de exposição sobre o qual estiveram expostos à radiação ultravioleta, sendo também desta forma comparados. Por último, como é dito no capítulo 3.1.22, foram analisadas diferenças a nível de brilho, brancura e amarelecimento e também a existência ou não de fissuração, descamação, pulverulência e empolamento.

Em primeiro lugar, são apresentados os resultados referentes aos esmaltes expostos durante apenas três semanas, ou seja, aproximadamente 500 horas. Neste caso, os ligantes envolvidos correspondem aos ligantes alquídicos, uma vez que foram os últimos ligantes a serem usados para fabricos, o que resultou num espaço temporal mais curto para este ensaio em particular.

É evidenciada na figura 3, a descida dos valores de brilho, a qual é muito proeminente neste tipo de ligantes, dado que diminuem mais do que metade em apenas três semanas.

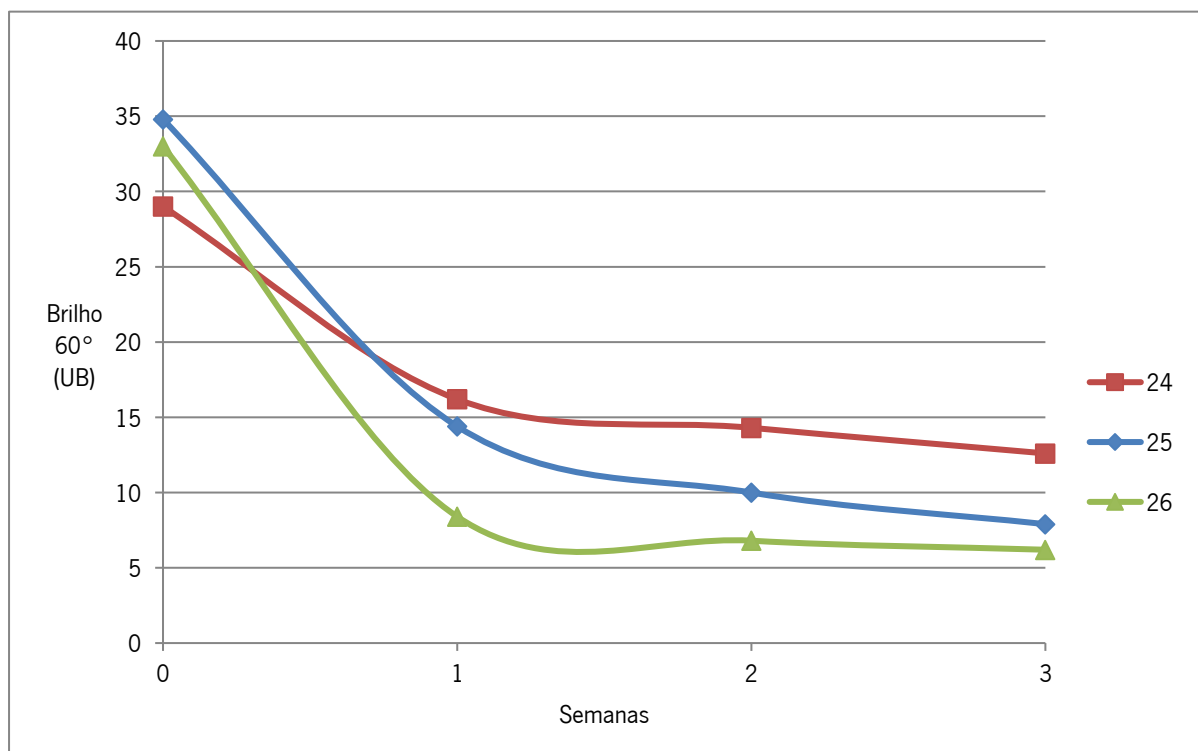


Figura 3 - Variação do brilho a 60° num período de três semanas.

O que mais variou foi o esmalte 26, como mostra a tabela VI.

Na variação dos valores de  $Y_l$ , todos eles, durante a primeira semana, diminuem os respectivos valores de  $Y_l$ , mantendo após isso uma variação constante, tal como prova a figura 4.

Tabela VI - Variação percentual da perda de brilho e de aumento do índice de amarelecimento dos esmaltes expostos a envelhecimento acelerado durante três semanas

<b>Esmalte</b>	<b><math>\Delta</math> brilho a 60° (%)</b>	<b><math>\Delta</math> índice de amarelecimento (%)</b>
<b>24</b>	-56,6	26,2
<b>25</b>	-77,3	13,8
<b>26</b>	-81,2	12,3

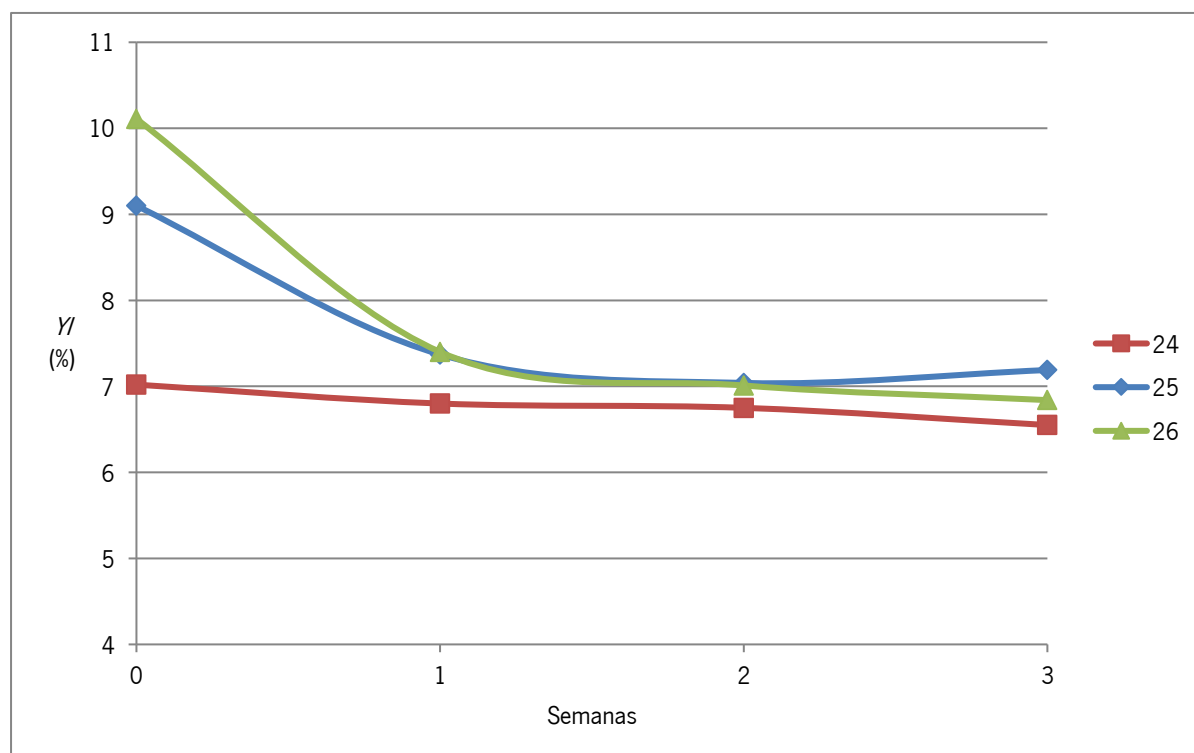


Figura 4 - Variação do índice de amarelecimento num período de três semanas.

Mesmo que a variação do índice de amarelecimento não seja muito elevada, é importante ter em conta que estes esmaltes partem já de valores de  $YI$  muito elevados, comparativamente com os esmaltes acrílicos e com os produtos de referência, como já foi verificado na tabela D2.

Nenhum destes três esmaltes apresentou empolamento, descamação ou fissuração. No entanto, o esmalte 25 apresentou na última semana de exposição pulverulência, como mostra a tabela VII.

Apesar disto, nenhum destes esmaltes é uma boa escolha, dado que partem de valores de amarelecimento elevados, o que tende a piorar com o tempo de exposição à radiação ultravioleta, prevendo uma má performance em ambiente exterior.

Em segundo lugar, são então apresentados os resultados referentes aos esmaltes expostos à radiação ultravioleta durante um período de quatro semanas (aproximadamente 680 horas), sendo estes



posteriormente comparados com os esmaltes em que foi possível prosseguir o ensaio de envelhecimento acelerado até às seis semanas de exposição.

Tabela VII - Caracterização dos esmaltes expostos durante três semanas a envelhecimento acelerado

Característica	Exposição temporal (semanas)		
	1	2	3
<b>Empolamento</b>	-	-	-
<b>Pulverulência</b>	-	-	25
<b>Fissuração</b>	-	-	-
<b>Descamação</b>	-	-	-

A diminuição do brilho a 60° foi algo unânime na exposição dos esmaltes em questão, como se comprova pela figura 5. Todos eles baixaram o brilho, devido ao envelhecimento natural que ocorre na película, sendo o esmalte 18 aquele que mais brilho perde (tabela D7). Os restantes apresentam valores praticamente semelhantes nesta variação.

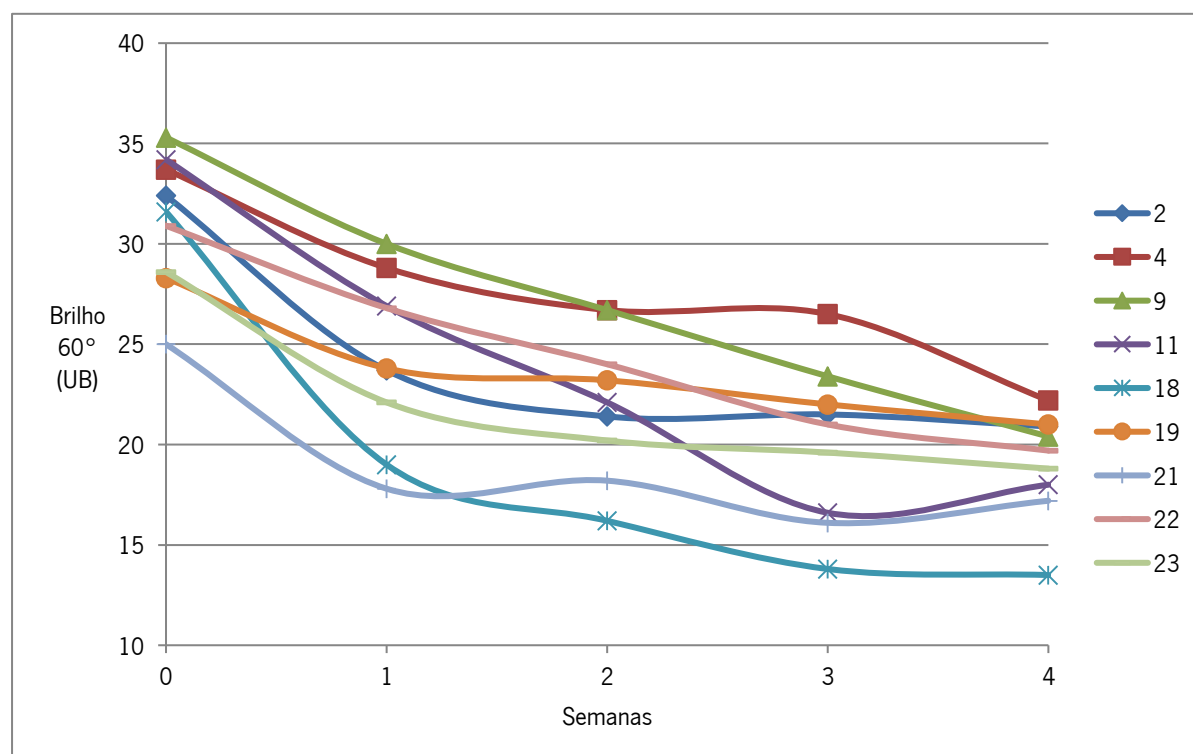


Figura 5 - Variação do brilho a 60° durante um período de exposição à radiação UV de quatro semanas.

Na figura 6, encontra-se a variação dos valores de índice de amarelecimento. Por ela se verifica que os esmaltes 2 e 9 não têm praticamente tendência nenhuma em amarelar, dado que mantêm o valor de  $Y$ /constante.

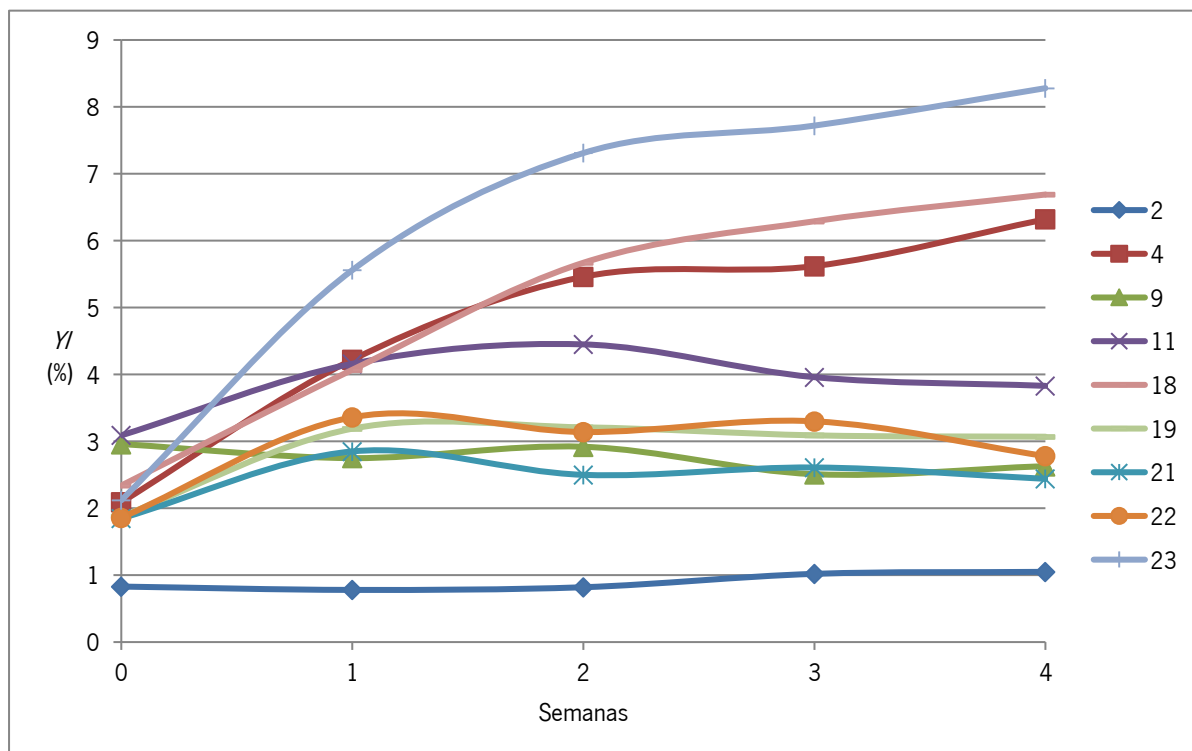


Figura 6 - Variação do índice de amarelecimento durante um período de exposição à radiação UV de quatro semanas.

Isto é contrário ao que se passa com os esmaltes 4, 18 e 23, como também se pode comprovar pela tabela D7. Por causa da variação constatada no esmalte 4 ao longo do tempo, decidiu-se parar a sua exposição, dando lugar a outros provetes de outros esmaltes. Os ligantes presentes nestes três esmaltes, não se revelam assim uma boa escolha.

A nível de empolamento, mais uma vez, nenhum esmalte evidenciou a sua presença, como é provado na tabela VIII.

Tabela VIII - Caracterização dos esmaltes expostos durante quatro semanas a envelhecimento acelerado

Característica		Exposição temporal			
		1	2	3	4
<b>Empolamento</b>		-	-	-	-
<b>Pulverulência</b>		4   22   23			
<b>Fissuração</b>	1(S1)a			9   11   21	4   18   23
	2(S3)a				19
<b>Descamação</b>	1(S1)a				4   23

Os esmaltes 4 e 22 apresentaram pulverulência, logo a partir da primeira semana de exposição.

Um destes, o esmalte 4, juntamente ao esmalte 23, apresentaram a mesma classificação de fissuração e descamação a partir da quarta semana, ou seja, muito pouca quantidade. Além disso, as

fissuras existentes revelaram-se como incapazes de penetrarem na totalidade da camada de acabamento, sendo apenas visíveis com uma ampliação de 10x. Mais nenhum esmalte apresentou descamação.

O mesmo não aconteceu com o aparecimento de fissuração. Para análise de existência de fissuração e descamação, foram seguidas as normas portuguesas EN ISO 4628-4:2005 e EN ISO 4628-5:2005 respetivamente. Ambas têm em comum a classificação que é dada para se assinalar a existência ou não destas duas características, assim como de as caracterizar relativamente à quantidade, dimensão e profundidade.

Apesar da classificação ser a mesma da encontrada nos esmaltes 4 e 23, os esmaltes 9, 11 e 21 evidenciaram fissuração a partir da terceira semana de exposição e o esmalte 18 na quarta semana. A pior classificação de fissuração evidenciada nos esmaltes fabricados foi no esmalte 19, à quarta e última semana de exposição. Como a figura D2 mostra, este esmalte apresenta algumas fissuras, cuja dimensão é visível a olho nu, sem que, no entanto, a sua profundidade afete a totalidade do acabamento. Por causa disto, este esmalte juntamente com os esmaltes 4 e 23 são colocados de parte para seleção.

Uma vez que se tratam de muitos esmaltes sujeitos a quatro semanas de exposição, são apresentadas as figuras 7 e 8 juntamente com a tabela D7 para se perceber melhor e comparar os resultados obtidos. A verde encontram-se os produtos de referência, a laranja os esmaltes que estiveram apenas expostos quatro semanas e a azul, os esmaltes em que foi possível prolongar o ensaio de envelhecimento acelerado até um total de seis semanas.

Se se olhar primeiramente para a alteração que os valores de brilho sofreram, pela figura 7, constata-se que o esmalte 5 se destaca por ter a mais pequena variação, algo que é semelhante ao produto R2. No entanto, existem outros cuja variação a nível prático não é considerada elevada.

Por exemplo, os esmaltes 1, 3, 6 e 12 apresentam aproximadamente uma variação de 18 valores percentuais, o que na prática corresponde a uma perda de cerca de 7 a 8 UB. Contrariamente, os esmaltes 8 e 18 apresentam variações próximas e acima de 50 %, o que na prática traduz uma perda de aproximadamente 18 UB. Relativamente ao esmalte 8, poderá prever-se uma subida desta variação, dado que terá um tempo total de exposição de seis semanas. O mesmo se pode esperar do esmalte 17.

Passando para a análise da variação do índice de amarelecimento, pode verificar-se pela figura 8 que existem resultados muito díspares, com extremos de variações percentuais.

Por um lado, podem excluir-se à partida nove esmaltes, uma vez que apresentam um aumento em  $Y$  de mais de 50 %. Além disso, de entre esses nove, cinco deles terão também um tempo total de

exposição de seis semanas, o que indica que a variação poderá aumentar. Contudo, esse aumento pode, mesmo assim, não chegar aos valores atingidos pelos esmaltes 4, 18 e 23 em apenas quatro semanas, o que prova, em caso afirmativo, a menor resistência destes três esmaltes à radiação ultravioleta.

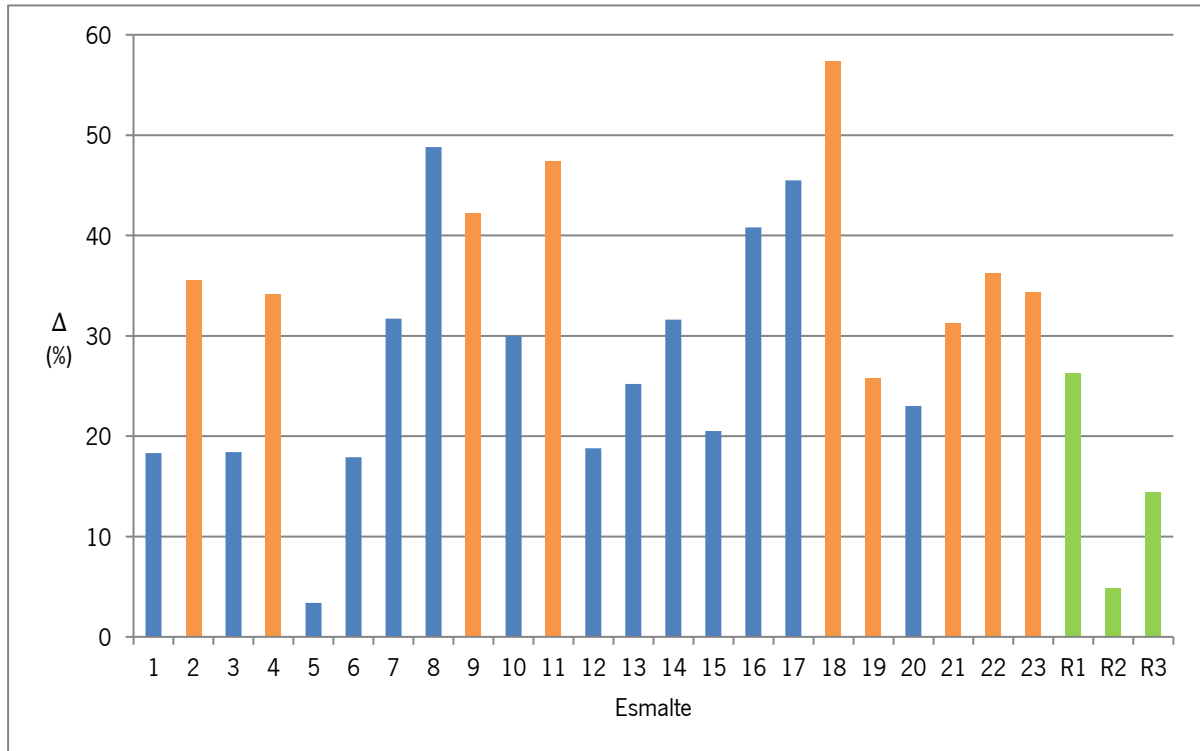


Figura 7 - Diminuição dos valores de brilho a 60° em porcentagem, após um período de exposição à radiação UV de quatro semanas.

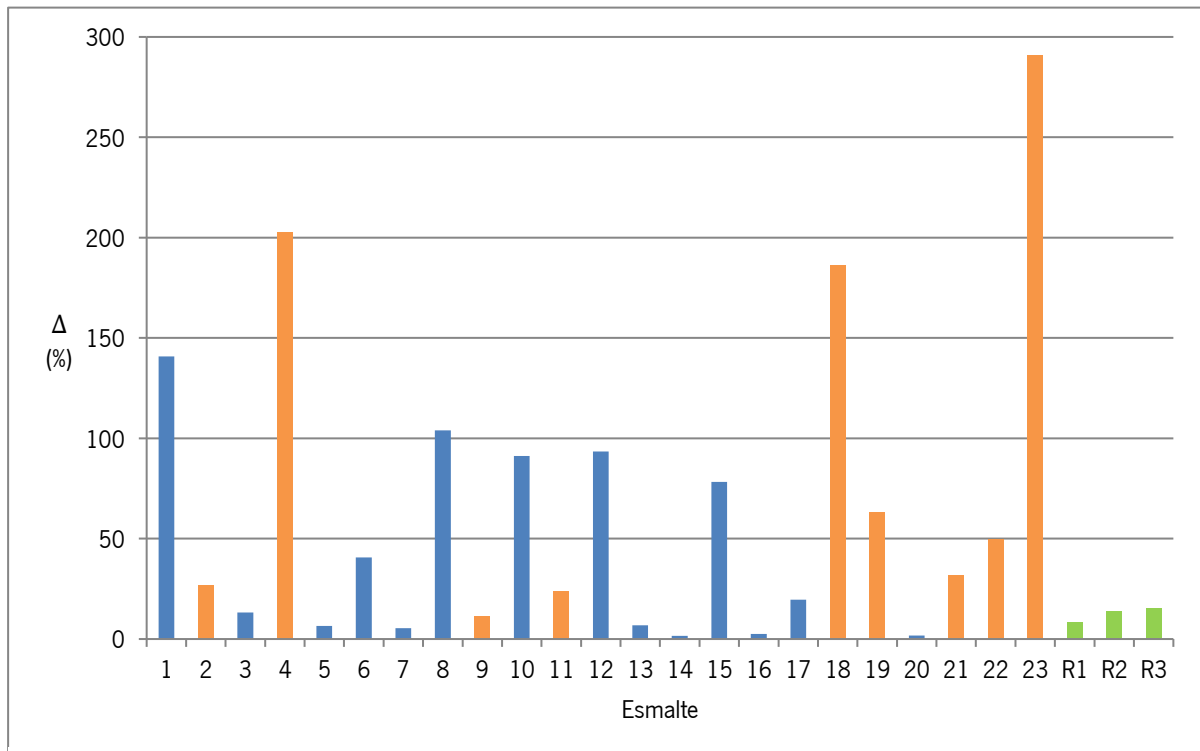


Figura 8 - Aumento dos valores de índice de amarelecimento em porcentagem, após um período de exposição à radiação UV de quatro semanas.

Por outro lado, os esmaltes 3, 5, 7, 9, 11, 13, 14, 16 e 20 mostram-se, às quatro semanas, com resultados semelhantes aos evidenciados pelos três produtos de referência.

Por último, é apresentada na figura 9 a variação de cada um dos esmaltes expostos durante um período de seis semanas relativamente ao brilho. Também com os produtos de referência foi possível obter uma análise com o mesmo tempo.

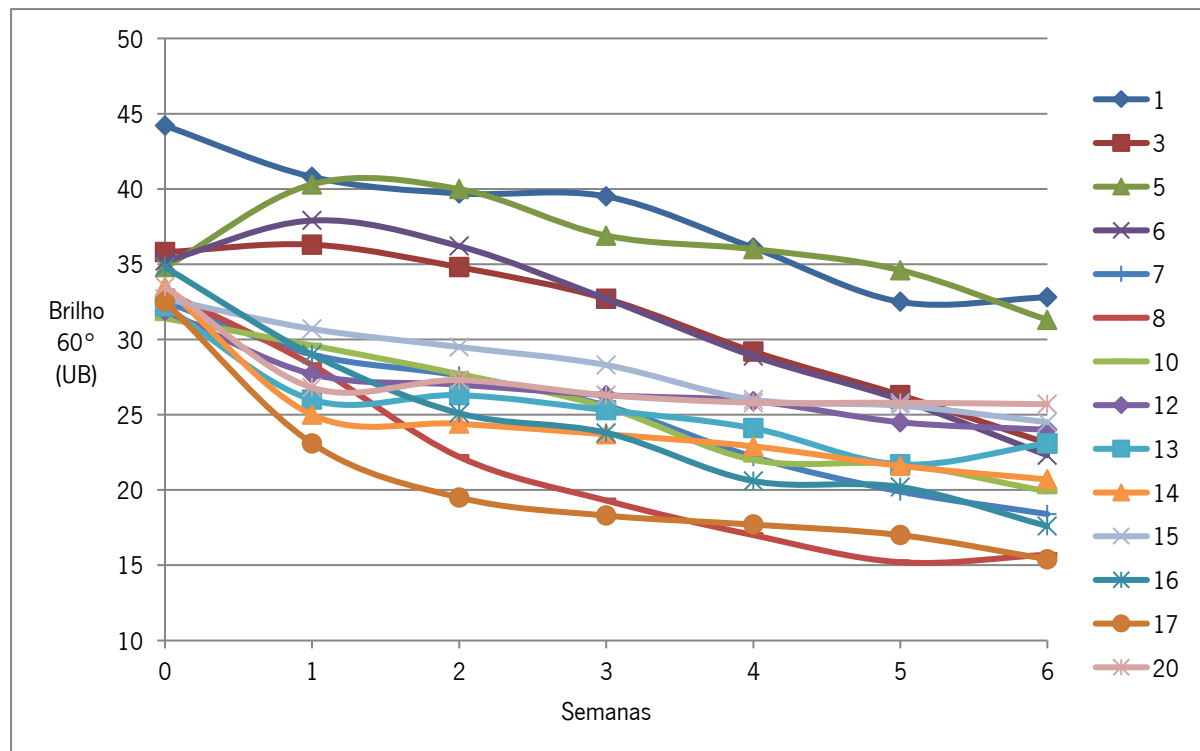


Figura 9 - Variação do valor de brilho a 60° durante um período de exposição à radiação UV de seis semanas.

Como é possível analisar, há uma tendência geral em que os valores de brilho descem ao longo do tempo, algo que é normal dado que a película vai envelhecendo e existe sempre alguma perda de brilho, por muito pequena que seja, tal como é exemplo o esmalte 5. No entanto, analisando o esmalte 8, verificou-se pelas tabelas D7 e D8 que a sua variação percentual na perda de brilho aumentou das quatro para as seis semanas, o que vai de acordo com o que foi previsto e esperado previamente. O mesmo aconteceu com o esmalte 17 e todos os outros, que aumentaram a perda de brilho.

Pode também afirmar-se isto pela tendência que os produtos de referência mostram, os quais também vão perdendo brilho à medida que o seu tempo de exposição à radiação UV vai aumentando, como se verifica pela figura 10.

Pela tabela D8 o pior esmalte, ou seja, o que mais brilho perdeu foi o 8, logo seguido do 17.

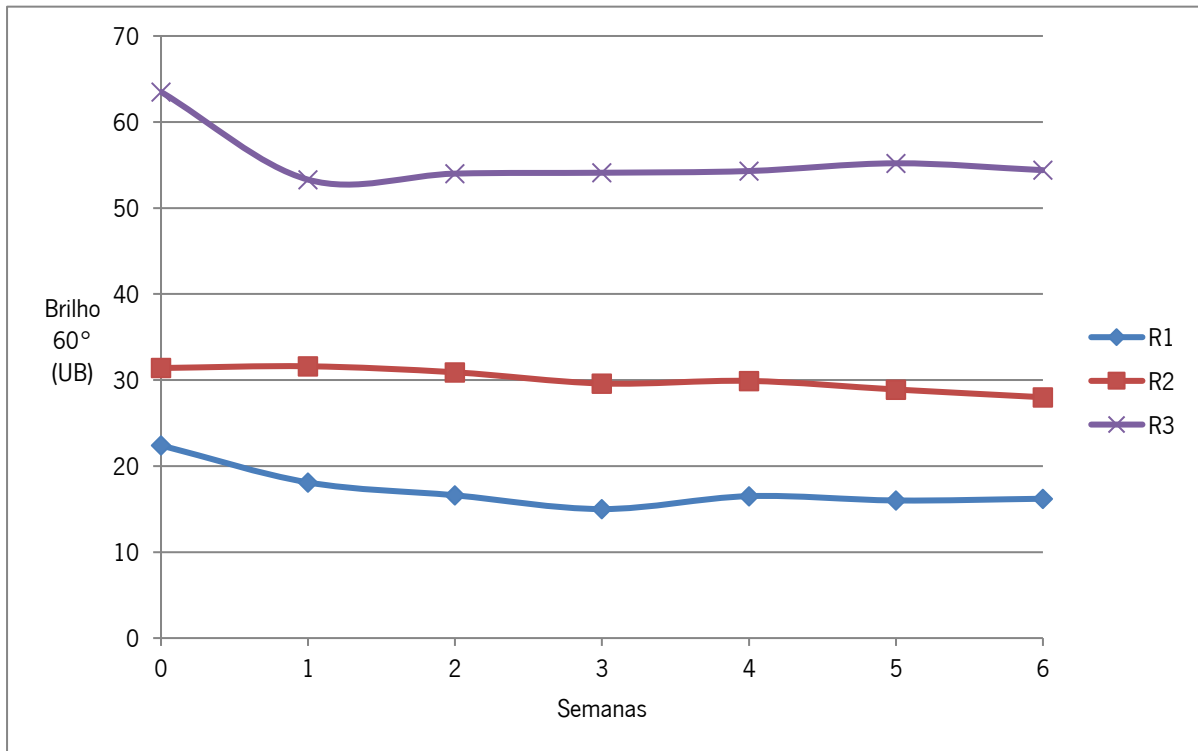


Figura 10 - Variação do valor de brilho a 60° durante um período de exposição à radiação UV de seis semanas, para os produtos de referência.

Quanto à variação a nível de amarelecimento, pela figura 11, denotam-se alguns esmaltes que mantêm praticamente sempre o valor inicial de índice de amarelecimento.

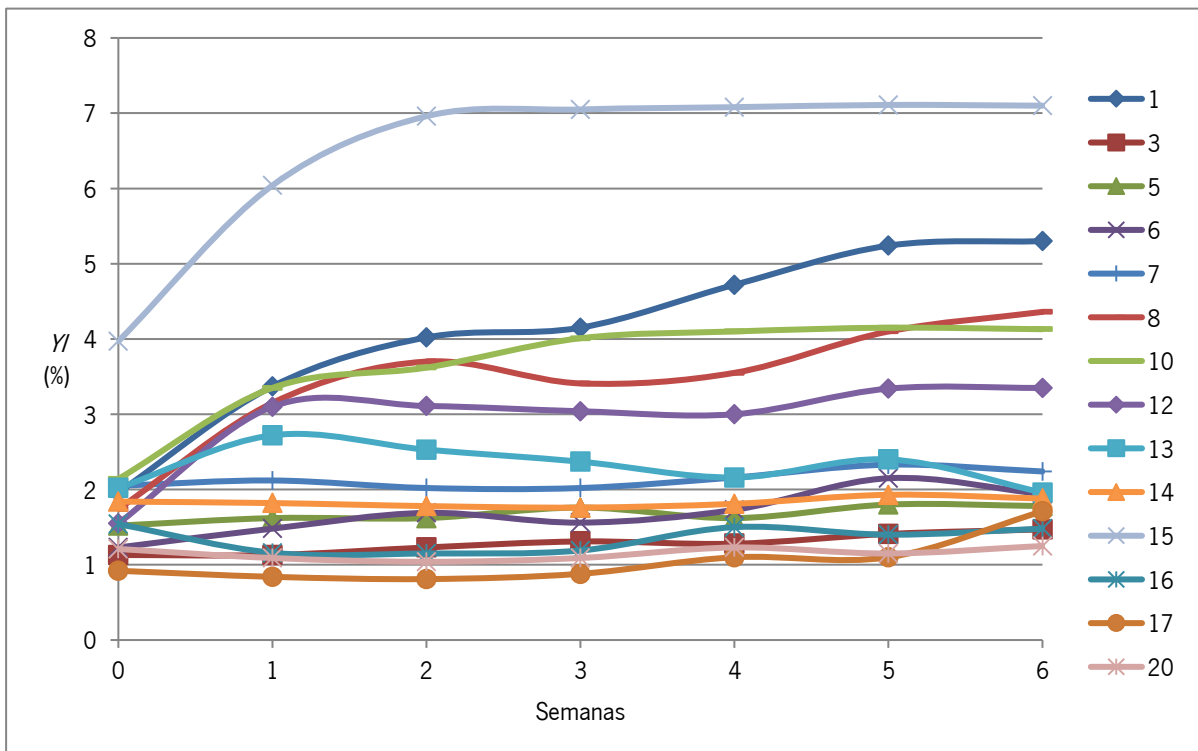


Figura 11 - Variação do valor de índice de amarelecimento durante um período de exposição à radiação UV de seis semanas.

Quer isto dizer que apesar de expostos a condições exteriores adversas conseguem permanecer maioritariamente brancos, prevendo um bom comportamento em ambiente exterior. São eles os esmaltes 3, 5, 6, 7, 14, 16, 17 e 20.

Os produtos de referência apresentaram também valores dispares, tal como a figura 12 demonstra.

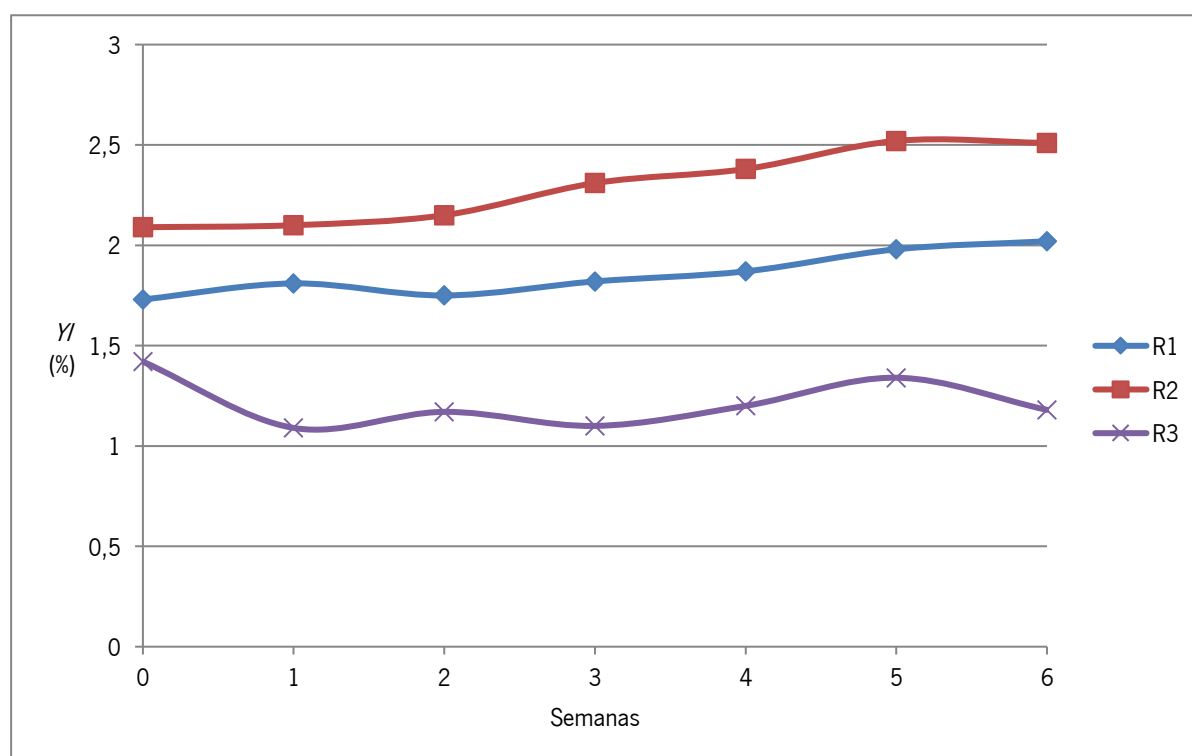


Figura 12 - Variação do valor de índice de amarelecimento durante um período de exposição à radiação UV de seis semanas, para os produtos de referência.

O produto R2 apresenta uma variação entre as três primeiras semanas de exposição. Porém, a variação destes três produtos ao longo do tempo é praticamente constante, e, mesmo havendo aumento, é bastante residual quando comparados com a que é evidenciada por alguns esmaltes.

A nível das outras características analisadas, os resultados obtidos são apresentados na tabela IX.

Por ela se verifica que não existiu qualquer tipo de empolamento em nenhum dos esmaltes durante as seis semanas de exposição completas, assim como nos produtos de referência. Na pulverulência, apenas três esmaltes evidenciaram a sua presença. Tratam-se dos esmaltes 2, 5 e 15, com um aparecimento desde a primeira, quinta e terceira semanas de exposição, respetivamente.

Os esmaltes 1, 3, 5 e 13 apresentaram muito pouca fissuração, a qual não penetrava na totalidade do acabamento, a partir da quarta semana de exposição.

Tabela IX - Caracterização dos esmaltes expostos durante seis semanas a envelhecimento acelerado

Característica	Exposição temporal (semanas)					
	1	2	3	4	5	6
<b>Empolamento</b>	-	-	-	-	-	-
<b>Pulverulência</b>	2		15		5	
<b>Fissuração</b>	1(S1)a	12   16		1   3   5   13	8	
	1(S1)b		17			
	2(S1)a	R3				
<b>Descamação</b>	-	-	-	-	-	-

O mesmo aconteceu com os esmaltes 12 e 16 a partir da segunda semana e com o esmalte 8 a partir da quinta. Apenas o esmalte 17 se evidenciou pela negativa uma vez que possuía fissuras que penetravam na totalidade do acabamento a partir da segunda semana de exposição, o que seguiu a tendência do produto de referência R3. Este apresentou desde a primeira semana de exposição uma quantidade superior de fissuras às dos esmaltes fabricados. Os outros produtos de referência não tiveram qualquer tipo de evidência de fissuração tal como os esmaltes 6, 7, 10, 14, 15 e 20. Esta tendência manteve-se na análise de descamação, onde nenhum dos esmaltes desenvolvidos ou produtos de referência evidenciou a sua presença.



## CAPÍTULO V – CONCLUSÕES

Com o trabalho concluído, pode afirmar-se que os objetivos inicialmente propostos para este projeto foram atingidos com sucesso, uma vez que se realizou a análise, desenvolvimento e caracterização de cada um dos esmaltes obtidos dos diferentes ligantes propostos para estudo.

Para seleção dos melhores ligantes, a prioridade foi observar e analisar os resultados de envelhecimento acelerado, sobretudo para o aparecimento de fissuração e tendência para amarelecimento ao longo do tempo. Posto isto, foram excluídos *a priori* todos os esmaltes que em qualquer tempo de exposição evidenciassem fissuração e descamação, bem como uma variação em amarelecimento muito elevada.

Feita esta exclusão, foi tido posteriormente em conta o comportamento após estabilidade acelerada, se apresentavam ou não *blocking*, variação muito elevada de brilho e amarelecimento após um mês e ainda, se tinham um bom *leveling*. De entre a junção da análise destas características e o comportamento face a elas, verificou-se que dois esmaltes, ambos acrílicos, apresentavam um bom comportamento e performance. Tratam-se, portanto, dos esmaltes 6 e 20.

Em contrapartida, os esmaltes com pior comportamento foram os esmaltes 4, 17, 19 e 23 que, evidenciaram das piores classificações de fissuração e descamação, assim como um aumento elevado do valor de índice de amarelecimento no envelhecimento acelerado, *blocking* e fraca estabilidade.

Quanto aos esmaltes alquídicos, todos eles foram excluídos principalmente pelo facto de terem uma cor demasiado amarelada após expostos a envelhecimento acelerado ou durante um período de um mês, ao ar e ao escuro.

Contudo, deve ser considerado que, apesar de alguns resultados serem considerados melhores, a formulação usada para o fabrico dos esmaltes, quer para os acrílicos quer para os alquídicos, deve sofrer alterações, a fim de serem otimizados alguns aspetos. Fala-se, por exemplo, do tempo aberto ou da avaliação prática feita à aplicação dos produtos.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ajuong, E., Pinion, L. C., & Bhuiyan, M. S. (2018). Degradation of Wood. *Materials Science and Engineering*, (November 2017), 1–8.
- Amazon. (2018). Hegman Ruler. Retrieved July 16, 2018, from <https://www.amazon.com/Fineness-Grindometer-0-100um-Single-Channel-fineness/dp/B06XNNMX5Y>
- APT, A. P. de T. (2018). Processo de fabrico.
- ASTM. (1995a). Flexibility and Toughness. In M. P. Morse (Ed.), *Paint and Coating Testing Manual* (pp. 547–554).
- ASTM. (1995b). *Paint and Coating Testing Manual*. (J. V Koleske, Ed.) (14th ed.).
- Bahadori, A. (2015). Chapter 3 – Application Methods of Paint and Preparation for Use. In *Essentials of Coating, Painting, and Lining for the Oil, Gas and Petrochemical Industries* (pp. 157–225).
- BASF. (2018). Self-crosslinking acrylics: The missing link between sustainability and performance. Retrieved July 9, 2018, from <https://insights.basf.com/ed/article/read/self-crosslinking-acrylics-the-missing-link>
- Brock, T., Groteklaes, M., & Mischke, P. (2010). *European coatings handbook*. (V. Network, Ed.) (2nd ed.). Hanover.
- CEPE. (2013). *Added value sheets - A short history of paints and coatings*. Bruxelas.
- CIN. (2016a). *Manual CIN - Curso Geral de Tintas*. Maia.
- CIN. (2016b). *Metodologia de Formulação de Tintas*. Maia.
- Department of Health and Human Services, U. . (1984). *Manufacture of paint and allied coating products.pdf*. Ohio.
- Epa. (1992). *Control of Voc Emissions From Ink and Paint Manufacturing Processes. International Journal of Materials Science and Applications* (Vol. 4).
- Evans, P. D., Haase, J. G., Shakri, A., Seman, B. M., Kiguchi, M., Road, M., ... Pahat, B. (2015). The Search for Durable Exterior Clear Coatings for Wood. *Coatings*, 5, 830–864.
- Green, P. (2003). Coming to Terms: M.F.F.T. = Minimum Film Forming Temperature. *European Coatings Journal*, (03/2003), 112.
- Huang, Z., Ma, X., Qiao, Z., Wang, S., & Jing, X. (2014). Pendulum hardness of polyurethane coatings during curing. *Pigment and Resin Technologi*, 43(5), 271–276.
- Lambourne, R. (1987). *Paint and Surface Coatings: theory and practise*. (E. Horwood, Ed.). England.

- Mccreight, K. W., Stockl, R., Testa, C., & Seo, K. S. (2011). Progress in Organic Coatings Development of low VOC additives to extend the wet edge and open time of aqueous coatings. *Progress in Organic Coatings*, 72(1–2), 102–108.
- Mendes, S. (2013). *Degradação da Madeira por Caruncho em Edifícios Antigos*. Uma. Lisboa.
- Nejad, M., & Cooper, P. (2011). Exterior wood coatings . Part-2 : Modeling correlation between coating properties and their weathering performance. *Journal of Coatings Technology and Research*, 8(4), 459–467.
- Nejad, M., & Cooper, P. (2016). Exterior Wood Coatings. In *Wood in Civill Engineering* (pp. 111–129).
- Nobel, A., Bv, R., Box, P. O., & Bergen, A. B. (2001). Self cross-linking acrylic dispersions for the wood industry. *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions*, 84(B4), 243–336.
- Nogueira, J. L. (2008). *Noções Básicas de Tintas e Vernizes*. (J. L. Nogueira, Ed.) (ARCP-Ass). Maia.
- Ozdemir, T., Temiz, A., & Aydin, I. (2015). Effect of Wood Preservatives on Surface Properties of Coated Wood. *Hindawi*, 2015, 6.
- Palma, P., Dias, A., Custódio, J., Saporiti, M., & Cruz, H. (2009). *Avaliação, Conservação e Reforço de Estruturas de Madeira*. (V. Dashöfer, Ed.). Lisboa.
- Podgorski, L., Meiger, M. de, & Lanvin, J.-D. (2017). Influence of Coating Formulation on Its Mechanical Properties and Cracking Resistance. *MDPI*, 7(163), 1–11.
- Risbrudt, C. D., Ritter, M. A., & Wegner, T. H. (2010). Finishing of Wodd. In *Wood Handbook - Wood as an Engineering Material* (100th ed., p. 508). Madison: Forest Products Laboratory.
- Schwartz, M., & Baumstark, R. (2001). *Waterbased Acrylates for Decorative Coatings*. (U. Zorll, Ed.). Vincentz.
- Sönmez, A., Budakçi, M., & Pelit, H. (2011). The effect of the moisture content of wood on the layer performance of water-borne varnishes. *BioResources*, 6(3), 3166–3177.
- Talbert, R. (2008). *Paint Technology Handbook*. New York: Taylor and Francis Group, LLC.
- Toussaint, A., Wilde, M. De, Molenaar, F., & Mulvihill, J. (1997). Calculation of Tg and MFFT depression due to added coalescing agents. *Progress in Organic Coatings*, 30, 179–184.
- Weismantel, G. E. (1981). *Paint Handbook*. (McGraw-Hill, Ed.) (2nd ed.).
- Weiss, K. D. (1997). Paint and coatings: A mature industry in transition. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 22(2), 203–245.

## ANEXO A – RESULTADOS DO DESENVOLVIMENTO DOS ESMALTES

Tabela A1 - Teor de sólidos em peso e concentração em pigmento volumétrica dos esmaltes fabricados

<b>Esmalte</b>	<b>Sólidos em peso (%)</b>	<b>CVP (%)</b>
<b>1</b>	52,7	23,3
<b>2</b>	55,3	23,5
<b>3</b>	54,9	23,3
<b>4</b>	54,9	24,9
<b>5</b>	55,6	22,9
<b>6</b>	55,8	23,9
<b>7</b>	56,5	21,9
<b>8</b>	55,9	23,3
<b>9</b>	55,6	23,9
<b>10</b>	55,8	22,4
<b>11</b>	56,0	23,9
<b>12</b>	55,7	24,0
<b>13</b>	56,2	24,1
<b>14</b>	55,9	24,3
<b>15</b>	56,2	23,2
<b>16</b>	56,1	24,8
<b>17</b>	55,7	22,7
<b>18</b>	53,7	23,9
<b>19</b>	55,9	22,9
<b>20</b>	56,7	25,2
<b>21</b>	55,5	22,5
<b>22</b>	56,2	23,2
<b>23</b>	54,4	20,5
<b>24</b>	50,1	22,1
<b>25</b>	49,7	22,2
<b>26</b>	51,7	24,9

## ANEXO B – RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO EM FASE LÍQUIDA

Tabela B1 - Valores do grau, tempo e rotações de dispersão dos esmaltes fabricados

<b>Esmalte</b>	<b>Grau de dispersão (Hegman)</b>	<b>Tempo de dispersão (minutos)</b>	<b>rpm</b>
<b>1</b>	6	30	2600
<b>2</b>	6	30	2600
<b>3</b>	6	30	2700
<b>4</b>	6	30	2600
<b>5</b>	6	30	2700
<b>6</b>	6	30	2500
<b>7</b>	6	30	2600
<b>8</b>	6	30	2600
<b>9</b>	6	30	2600
<b>10</b>	6	30	2600
<b>11</b>	6	30	2500
<b>12</b>	6	30	2500
<b>13</b>	6	30	2500
<b>14</b>	5,5	30	2500
<b>15</b>	6	30	2500
<b>16</b>	6	30	2500
<b>17</b>	6	30	2500
<b>18</b>	5	30	2500
<b>19</b>	6	30	2500
<b>20</b>	6	30	2500
<b>21</b>	6	30	2500
<b>22</b>	6	30	2500
<b>23</b>	6	30	2500
<b>24</b>	5,5	30	2000
<b>25</b>	4,5	30	2000
<b>26</b>	5,5	30	2000



Figura B1 - Esmalte 21 após ensaio de estabilidade acelerada.



Figura B2 - Esmalte 25 após ensaio estabilidade acelerada, aplicado em carta leneta com uma espessura de 200  $\mu\text{m}$ .

Tabela B2 - Valores de estabilidade acelerada, para a viscosidade Stormer, índice de amarelecimento e índice de brancura dos esmaltes fabricados e produtos de referência

Esmalte	Viscosidade Stormer (UK)		Índice de Amarelecimento (%)			Índice de Brancura (%)		
	Valor inicial	Valor final	Valor inicial	Valor final	$\Delta$ (%)	Valor inicial	Valor final	$\Delta$ (%)
<b>1</b>	104	127	1,1	3,9	255,0	89,8	81,7	-9,0
<b>2</b>	108	118	0,7	1,3	78,9	91,4	89,4	-2,2
<b>3</b>	101	107	0,6	1,3	100,0	91,0	89,2	-2,0
<b>4</b>	103	111	0,9	3,2	238,9	90,2	83,1	-7,9
<b>5</b>	107	109	0,5	1,5	218,8	91,8	88,9	-3,2
<b>6</b>	102	109	0,7	1,2	75,0	91,2	89,6	-1,8
<b>7</b>	102	106	0,7	1,4	94,4	90,9	88,8	-2,3
<b>8</b>	105	130	1,0	3,9	294,1	90,1	81,6	-9,5
<b>9</b>	106	127	1,1	2,1	85,0	89,9	87,3	-3,0
<b>10</b>	100	115	1,1	3,3	206,4	89,8	82,9	-7,6
<b>11</b>	106	120	1,1	3,4	217,9	90,0	83,3	-7,5
<b>12</b>	100	136	0,9	3,5	275,5	90,3	82,7	-8,4
<b>13</b>	102	129	1,1	3,4	209,2	89,9	83,4	-7,2
<b>14</b>	100	120	0,8	2,0	150,6	90,5	87,0	-3,8
<b>15</b>	107	110	1,5	4,6	209,4	88,9	79,9	-10,2
<b>16</b>	100	113	1,3	2,5	90,7	89,4	86,0	-3,8
<b>17</b>	104	121	0,8	1,3	56,6	90,7	89,2	-1,7
<b>18</b>	101	110	1,4	2,4	70,2	88,9	78,7	-11,5
<b>19</b>	110	131	1,1	2,0	88,9	89,9	87,1	-3,1
<b>20</b>	108	110	1,1	1,8	68,8	89,8	87,9	-2,1
<b>21</b>	109	-	1,3	-	-	89,3	-	-
<b>22</b>	110	113	0,8	3,9	374,4	90,2	81,8	-9,4
<b>23</b>	106	113	1,1	4,8	349,5	89,9	79,5	-11,7
<b>24</b>	110	134	5,2	5,2	0,4	77,9	77,9	0,1
<b>25</b>	110	129	6,3	7,6	19,5	73,9	71,7	-3,0
<b>26</b>	100	94	6,1	6,2	2,3	75,6	75,0	-0,8
<b>R1</b>	106	104	1,2	1,9	50,4	88,2	86,5	-1,9
<b>R2</b>	111	110	1,4	1,6	13,9	86,7	86,2	-0,6
<b>R3</b>	113	111	0,7	0,8	4,2	91,1	91,1	0,01



Tabela B3 - Valores de estabilidade acelerada, para a razão de contraste, pH e existência de sinérese e depósito dos esmaltes fabricados

Esmalte	Razão de contraste (%)			pH		Sinérese	Depósito
	Valor inicial	Valor final	$\Delta$ %	Valor inicial	Valor final		
<b>1</b>	96,4	94,8	-1,7	8,75	8,22	Sim (<0,5 cm)	-
<b>2</b>	95,9	95,1	-0,9	8,35	8,22	Não	-
<b>3</b>	94,9	95,4	0,5	8,51	8,32	Sim (<0,1 cm)	-
<b>4</b>	95,3	94,3	-1,1	8,46	8,28	Sim (<0,5 cm)	-
<b>5</b>	94,7	93,8	-1,0	8,89	8,58	Sim (<0,1 cm)	-
<b>6</b>	95,7	95,2	-0,5	8,48	8,28	Sim (<0,1 cm)	-
<b>7</b>	95,1	95,0	-0,1	8,40	8,28	Não	-
<b>8</b>	95,7	94,8	-0,9	8,56	8,78	Sim (<0,5 cm)	-
<b>9</b>	95,1	95,8	0,7	8,15	7,2	Sim (<0,5 cm)	-
<b>10</b>	95,3	96,7	1,4	8,88	8,48	Sim (<0,3 cm)	-
<b>11</b>	94,9	95,3	0,4	8,68	8,41	Sim (<0,5 cm)	-
<b>12</b>	95,2	96,2	1,1	8,40	8,09	Sim (<0,3 cm)	-
<b>13</b>	95,6	95,9	0,4	8,50	8,05	Sim (<0,3 cm)	-
<b>14</b>	95,1	95,3	0,3	8,45	8,46	Sim (<0,3 cm)	-
<b>15</b>	96,3	95,9	-0,4	8,16	7,96	Sim (<0,2 cm)	-
<b>16</b>	96,1	95,1	-1,0	7,80	7,68	Sim (<0,3 cm)	Sim
<b>17</b>	95,8	95,9	0,1	8,35	8,21	Sim (<0,2 cm)	-
<b>18</b>	95,3	95,5	0,2	8,86	8,57	Sim (<1 cm)	-
<b>19</b>	95,8	95,4	-0,4	8,25	7,97	Não	-
<b>20</b>	96,2	96,4	0,3	8,84	8,65	Sim (<0,1 cm)	-
<b>21</b>	96,9	-	-	8,51	-	Sim	-
<b>22</b>	95,1	94,2	-0,9	8,69	8,31	Sim (<0,2 cm)	-
<b>23</b>	96,6	94,6	-2,1	8,9	8,61	Sim (<0,5 cm)	Sim
<b>24</b>	94,6	93,7	-1,0	7,71	7,5	Sim (<0,3 cm)	Sim
<b>25</b>	92,2	93,4	1,4	7,98	7,04	Sim (<0,2 cm)	Sim
<b>26</b>	93,8	93,7	-0,2	8,10	7,89	Sim (<0,1 cm)	-
<b>R1</b>	94,1	91,9	-2,3	9,05	8,79	Sim (<0,3cm)	-
<b>R2</b>	93,1	93,5	0,4	8,57	8,80	Sim (<0,3 cm)	-
<b>R3</b>	95,3	94,7	-0,7	8,91	9,33	Sim (<0,3 cm)	-

Tabela B4 - Valores de estabilidade acelerada para o brilho a 60° dos esmaltes fabricados

Esmalte	<b>Brilho 60°</b> (unidades de brilho)		
	Valor inicial	Valor final	$\Delta$ (%)
<b>1</b>	35,6	36,7	3,1
<b>2</b>	35,1	38,4	9,4
<b>3</b>	34,5	38,4	11,3
<b>4</b>	33,4	31,4	-5,9
<b>5</b>	35,6	34,4	-3,4
<b>6</b>	32,2	43,3	34,5
<b>7</b>	34,4	42,5	23,6
<b>8</b>	35,0	30,3	-13,4
<b>9</b>	35,2	39,1	11,1
<b>10</b>	33,6	32,9	-2,1
<b>11</b>	35,2	34,2	-2,8
<b>12</b>	35,4	32,5	-8,2
<b>13</b>	34,3	34,4	0,3
<b>14</b>	34,2	37,3	9,1
<b>15</b>	33,0	32,8	-0,6
<b>16</b>	35,0	37,9	8,3
<b>17</b>	35,2	42,8	21,6
<b>18</b>	32,2	36,4	13,0
<b>19</b>	31,7	31,3	-1,3
<b>20</b>	35,2	36,2	2,8
<b>21</b>	34,3	-	-
<b>22</b>	33,2	35,1	5,7
<b>23</b>	32,7	37,4	14,4
<b>24</b>	30,4	39,2	28,9
<b>25</b>	35,8	36,0	0,6
<b>26</b>	35,3	34,0	-3,7

Tabela B5 - Valores de viscosidade Stormer e Cone e Prato, *leveling* e escorridos dos esmaltes fabricados e produtos de referência

<b>Esmalte</b>	<b>Viscosidade Stormer (UK)</b>	<b>Viscosidade Cone e prato (P)</b>	<b><i>Leveling</i></b>	<b>Escorridos (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>1</b>	104	1,6	4	275
<b>2</b>	108	1,2	0	275
<b>3</b>	101	1,3	4	275
<b>4</b>	103	1,5	4	275
<b>5</b>	107	2,6	4	275
<b>6</b>	102	1,4	4	275
<b>7</b>	100	2,0	4	275
<b>8</b>	105	1,6	6	275
<b>9</b>	106	2,3	5	250
<b>10</b>	100	1,6	3	275
<b>11</b>	106	2,0	5	275
<b>12</b>	100	1,4	4	275
<b>13</b>	102	1,2	4	275
<b>14</b>	100	1,4	3	250
<b>15</b>	107	1,7	4	275
<b>16</b>	100	1,9	5	225
<b>17</b>	104	1,7	5	275
<b>18</b>	101	2,2	4	225
<b>19</b>	110	2,0	4	275
<b>20</b>	108	1,7	4	275
<b>21</b>	109	1,3	4	275
<b>22</b>	110	1,9	4	275
<b>23</b>	106	2,2	6	275
<b>24</b>	110	2,6	4	275
<b>25</b>	110	2,6	3	275
<b>26</b>	100	3,2	5	250
<b>R1</b>	106	1,6	4	275
<b>R2</b>	111	3,3	6	200
<b>R3</b>	113	1,8	0	275

Tabela B6 - Valores de massa volúmica, teórica e prática, dos esmaltes fabricados

<b>Esmalte</b>	<b>Massa volúmica (g/mL)</b>	
	Valor teórico	Valor prático
<b>1</b>	1,247	1,281
<b>2</b>	1,285	1,290
<b>3</b>	1,277	1,296
<b>4</b>	1,293	1,291
<b>5</b>	1,292	1,294
<b>6</b>	1,291	1,299
<b>7</b>	1,254	1,304
<b>8</b>	1,278	1,302
<b>9</b>	1,305	1,305
<b>10</b>	1,254	1,286
<b>11</b>	1,291	1,301
<b>12</b>	1,289	1,295
<b>13</b>	1,300	1,297
<b>14</b>	1,300	1,306
<b>15</b>	1,283	1,310
<b>16</b>	1,310	1,311
<b>17</b>	1,276	1,299
<b>18</b>	1,283	1,288
<b>19</b>	1,279	1,306
<b>20</b>	1,317	1,323
<b>21</b>	1,254	1,310
<b>22</b>	1,281	1,307
<b>23</b>	1,294	1,29
<b>24</b>	1,256	1,246
<b>25</b>	1,255	1,262
<b>26</b>	1,275	1,258

Tabela B7 - Valores de tempo de secagem dos esmaltes fabricados e produtos de referência

<b>Esmalte</b>	<b>Tempo de secagem superficial (min)</b>	<b>Tempo de secagem endurecimento (min)</b>	<b>Tempo de secagem profundidade (min)</b>
<b>1</b>	15	40	105
<b>2</b>	15	40	200
<b>3</b>	15	35	105
<b>4</b>	15	30	180
<b>5</b>	15	60	220
<b>6</b>	10	20	40
<b>7</b>	10	35	60
<b>8</b>	15	30	90
<b>9</b>	10	20	75
<b>10</b>	15	45	60
<b>11</b>	10	15	40
<b>12</b>	15	25	40
<b>13</b>	10	15	30
<b>14</b>	15	45	90
<b>15</b>	15	30	45
<b>16</b>	20	35	120
<b>17</b>	20	60	120
<b>18</b>	15	20	35
<b>19</b>	15	25	35
<b>20</b>	15	25	40
<b>21</b>	20	35	85
<b>22</b>	15	35	60
<b>23</b>	15	25	35
<b>24</b>	15	65	180
<b>25</b>	15	105	200
<b>26</b>	10	55	185
<b>R1</b>	12	45	115
<b>R2</b>	12	50	90
<b>R3</b>	12	75	105

## ANEXO C – RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DURANTE APLICAÇÃO

Tabela C1 - Classificação da aplicação prática dos esmaltes fabricados e produtos de referência

Esmalte	Facilidade aplicação	Salpicos	Espalhamento	Escorridos	Opacidade húmida	Opacidade seca	Enchimento	Aspetto final
<b>1</b>	3	4	3	4	3-	3-	3	3
<b>2</b>	3	4	3	4	3-	3-	3	3
<b>3</b>	3	4	3	4	3-	3-	3	3
<b>4</b>	3	4	3	4	3-	3-	3	3
<b>5</b>	3	4	2	4	2	2	3	2
<b>6</b>	3	4	3	4	3-	3-	3	3
<b>7</b>	3	4	2	4	2	2	3	2,5
<b>8</b>	3	4	2	4	2	2	3	2
<b>9</b>	3	4	2	4	2	2	3	2
<b>10</b>	3	4	2,5	4	2	2,5	3	2,5
<b>11</b>	3	4	2	4	2	2	3	2
<b>12</b>	3	4	2	4	2	2	3	2
<b>13</b>	3	4	2	4	2	2	3	2
<b>14</b>	3	4	2	4	2	2	3	2
<b>15</b>	3	4	2,5	4	2	2,5	3	2,5
<b>16</b>	4	4	3	4	3-	2,5	3	2,5
<b>17</b>	4	4	3	4	2	2	3	2
<b>18</b>	4	4	3	4	2	3	3	3
<b>19</b>	4	4	3	4	2	2	3	2
<b>20</b>	4	4	3	4	2	2	3	2
<b>21</b>	4	4	3	4	2	3	3	2
<b>22</b>	4	4	3	4	2	2	3	2
<b>23</b>	4	4	3	4	2	2	3	2
<b>24</b>	4	4	3	4	2	2	3	2
<b>25</b>	3,5	4	3	4	2	2	3	2
<b>26</b>	4	4	3-	4	2	3-	3	2,5
<b>R1</b>	4	4	3	4	3	3	4	3
<b>R2</b>	4	4	4	4	3	3+	4	4
<b>R3</b>	3	4	2	4	2	2,5	4	2

## ANEXO D – RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO APÓS APLICAÇÃO

Tabela D1 - Valores de brilho a 60°, com respectiva variação numérica e percentual ao ar e ao escuro dos esmaltes fabricados e produtos de referência

Esmalte	Brilho 60° (unidades de brilho)				
	Valor	$\Delta$ ar	$\Delta$ escuro	$\Delta$ ar (%)	$\Delta$ escuro (%)
<b>1</b>	35,6	-2,1	-3,2	-5,9	-9,0
<b>2</b>	35,1	-1,5	-6,3	-4,3	-17,9
<b>3</b>	34,5	1,7	3,2	4,9	9,3
<b>4</b>	33,4	-3,4	-3,8	-10,2	-11,4
<b>5</b>	35,6	-8,4	-8,0	-23,6	-22,5
<b>6</b>	32,2	-2,2	-7,4	-6,8	-23,0
<b>7</b>	34,4	-2,6	-2,2	-7,6	-6,4
<b>8</b>	35,0	-2,5	-2,0	-7,1	-5,7
<b>9</b>	35,2	-2,5	-3,1	-7,1	-8,8
<b>10</b>	33,6	-1,5	-3,0	-4,5	-8,9
<b>11</b>	35,2	-2,4	-2,6	-6,8	-7,4
<b>12</b>	35,4	-3,3	-4,5	-9,3	-12,7
<b>13</b>	34,3	-2,8	-2,8	-8,2	-8,2
<b>14</b>	34,2	-2,5	-2,5	-7,3	-7,3
<b>15</b>	33,0	-2,1	-1,5	-6,4	-4,5
<b>16</b>	35,0	-1,4	1,1	-4,0	3,1
<b>17</b>	35,2	-2,5	-3,1	-7,1	-8,8
<b>18</b>	32,2	-2,5	-1,6	-7,8	-5,0
<b>19</b>	31,7	-2,2	-1,4	-6,9	-4,4
<b>20</b>	35,2	-1,7	-2,7	-4,8	-7,7
<b>21</b>	34,3	-2,7	-2,8	-7,9	-8,2
<b>22</b>	33,2	-1,0	-2,6	-3,0	-7,8
<b>23</b>	32,7	-2,9	-2,4	-8,9	-7,3
<b>24</b>	30,4	-3,9	-3,2	-12,8	-10,5
<b>25</b>	35,8	-2,9	-2,1	-8,1	-5,9
<b>26</b>	35,3	-10,5	-5,9	-29,7	-16,7
<b>R1</b>	26,1	-3,5	-5,2	-13,4	-19,9
<b>R2</b>	34,5	-1,6	-3,8	-4,6	-11,0
<b>R3</b>	80,7	-3,0	-1,5	-3,7	-1,9

Tabela D2 - Valores de índice de brancura e amarelecimento, com respectiva variação numérica e percentual ao ar e ao escuro dos esmaltes fabricados e produtos de referência

Esmalte	Índice de brancura (%)					Índice de amarelecimento (%)				
	Valor	$\Delta$ ar	$\Delta$ escuro	$\Delta$ ar (%)	$\Delta$ escuro (%)	Valor	$\Delta$ ar	$\Delta$ escuro	$\Delta$ ar (%)	$\Delta$ escuro (%)
<b>1</b>	89,78	-0,43	0	-0,5	0	1,09	0,16	0,02	14,7	1,8
<b>2</b>	91,38	-0,60	-0,39	-0,7	-0,4	0,71	0,07	0,08	9,9	11,3
<b>3</b>	91,02	-0,25	-0,05	-0,3	-0,1	0,63	0,11	0,05	17,5	7,9
<b>4</b>	90,2	-0,55	-0,25	-0,6	-0,3	0,95	0,16	0,03	16,8	3,2
<b>5</b>	91,83	-0,44	-0,39	-0,5	-0,4	0,49	0,09	-0,02	18,4	-4,1
<b>6</b>	91,18	-0,14	-0,11	-0,2	-0,1	0,68	0,01	0	1,5	0,0
<b>7</b>	90,88	0,18	0,07	0,2	0,1	0,72	-0,18	-0,09	-25,0	-12,5
<b>8</b>	90,14	-0,99	-0,44	-1,1	-0,5	1,01	0,24	0,08	23,8	7,9
<b>9</b>	89,96	-1,22	-1,25	-1,4	-1,4	1,13	0,39	0,27	34,5	23,9
<b>10</b>	89,79	-0,13	-0,22	-0,1	-0,3	1,09	-0,02	0,03	-1,8	2,8
<b>11</b>	90,02	-0,96	-0,57	-1,1	-0,6	1,06	0,3	0,18	28,3	17,0
<b>12</b>	90,32	-0,3	0,13	-0,3	0,1	0,94	0,01	-0,1	1,1	-10,6
<b>13</b>	89,87	-0,31	0,28	-0,3	0,3	1,09	0	-0,17	0,0	-15,6
<b>14</b>	90,47	0,54	0,55	0,6	0,6	0,81	0,12	0,09	14,8	11,1
<b>15</b>	88,93	-0,37	-0,21	-0,4	-0,2	1,49	0,08	0,03	5,4	2,0
<b>16</b>	89,43	-0,6	-0,53	-0,7	-0,6	1,29	0,05	0,05	3,9	3,9
<b>17</b>	90,7	-0,76	-0,53	-0,8	-0,6	0,83	0,21	0,15	25,3	18,1
<b>18</b>	88,92	-0,52	-0,34	-0,6	-0,4	1,41	0,07	0,15	5,0	10,6
<b>19</b>	89,83	-0,52	0,08	-0,6	0,1	1,08	0,19	0,02	17,6	1,9
<b>20</b>	89,79	-0,43	-0,37	-0,5	-0,4	1,09	-0,09	0,1	-8,3	9,2
<b>21</b>	89,32	-2,01	-1,29	-2,3	-1,4	1,34	0,09	0,86	6,7	64,2
<b>22</b>	90,24	-1,22	-0,99	-1,4	-1,1	0,82	0,58	0,16	70,7	19,5
<b>23</b>	89,95	-0,48	-0,54	-0,5	-0,6	1,07	0,16	0,19	15,0	17,8
<b>24</b>	77,94	-0,04	-10,05	-0,1	-12,9	5,19	0,02	3,64	0,4	70,1
<b>25</b>	73,86	-2,11	-6,39	-2,9	-8,7	6,32	0,61	2,19	9,7	34,7
<b>26</b>	75,59	-0,68	-12,24	-0,90	-16,2	6,09	0,09	4,28	1,5	70,3
<b>R1</b>	88,21	-0,67	-0,51	-0,8	-0,6	1,23	0,05	0,06	4,1	4,9
<b>R2</b>	86,7	-0,51	-0,39	-0,6	-0,5	1,44	0,03	0,03	2,1	2,1
<b>R3</b>	91,09	0,38	-0,42	0,4	-0,5	0,72	0,05	0,12	6,9	16,7



Tabela D3 - Valores de resistência à marcação dos dedos, à água líquida e ao amoníaco dos esmaltes fabricados e produtos de referência

<b>Esmalte</b>	<b>Resistência à marcação dos dedos (%)</b>	<b>Resistência à água líquida</b>	<b>Resistência ao amoníaco</b>
<b>1</b>	0,21	10S	10S
<b>2</b>	0,09	10S	2R
<b>3</b>	0,12	10S	0
<b>4</b>	0,17	10S	10S
<b>5</b>	0,52	10S	0
<b>6</b>	0,05	10S	0
<b>7</b>	-0,12	3R	2R
<b>8</b>	0,31	10S	10S
<b>9</b>	0,30	10S	2R
<b>10</b>	-0,37	10S	3R
<b>11</b>	0,22	10S	10S
<b>12</b>	0,13	10S	7R
<b>13</b>	0,19	10S	10S
<b>14</b>	0,03	10S	10S
<b>15</b>	-0,39	10S	10S
<b>16</b>	0,12	10S	10S
<b>17</b>	0,09	10S	1
<b>18</b>	0,20	10S	10S
<b>19</b>	0,17	10S	0
<b>20</b>	0,09	10S	4R
<b>21</b>	0,12	10S	7R
<b>22</b>	0,14	10S	10S
<b>23</b>	0,20	10S	10S
<b>24</b>	0,16	10S	7R
<b>25</b>	0,18	10S	9R
<b>26</b>	0,10	10S	0
<b>R1</b>	0,22	10S	3R
<b>R2</b>	0,24	10S	10S
<b>R3</b>	0,04	10S	3R

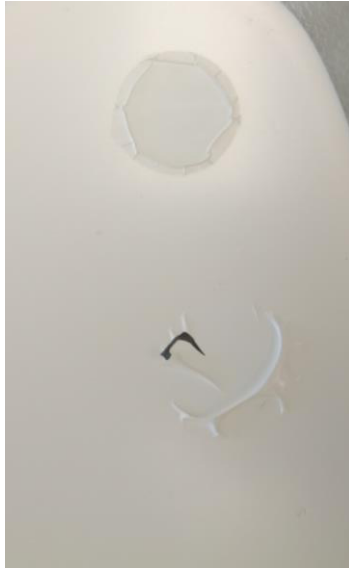


Figura D1 - Esmalte 26 após ensaio de resistência ao amoníaco.

Tabela D4 - Valores de razão de contraste e rendimento a 98 % dos esmaltes fabricados e produtos de referência

<b>Esmalte</b>	<b>Razão de contraste (%)</b>	<b>Rendimento a 98 % (m<sup>2</sup>/L)</b>
<b>1</b>	96,4	8,0
<b>2</b>	95,9	8,9
<b>3</b>	94,9	8,6
<b>4</b>	95,3	8,9
<b>5</b>	94,7	9,2
<b>6</b>	95,7	10,3
<b>7</b>	95,1	7,4
<b>8</b>	95,7	8,1
<b>9</b>	95,1	8,9
<b>10</b>	95,3	8,4
<b>11</b>	94,9	8,3
<b>12</b>	95,2	9,5
<b>13</b>	95,6	9,4
<b>14</b>	95,1	9,4
<b>15</b>	96,3	9,1
<b>16</b>	96,1	8,5
<b>17</b>	95,8	7,9
<b>18</b>	95,3	8,0
<b>19</b>	95,8	8,6
<b>20</b>	96,2	9,3
<b>21</b>	96,9	8,4
<b>22</b>	95,1	8,6
<b>23</b>	96,6	9,3
<b>24</b>	94,6	7,6
<b>25</b>	92,2	7,3
<b>26</b>	93,8	8,5
<b>R1</b>	94,1	7,6
<b>R2</b>	93,1	9,9
<b>R3</b>	95,3	10,0

Tabela D5 - Valores de aderência (quadrícula), dureza pendular, resistência ao choque e flexibilidade dos esmaltes fabricados e produtos de referência

Esmalte	Aderência	Dureza pendular (s)		Resistência ao choque (cm)		Flexibilidade	Blocking 24 horas
		24 horas	7 dias	Impacto direto	Impacto inverso		
<b>1</b>	1	64	80	25	15	0,125	2
<b>2</b>	1	61	82	9	2	0,125	4
<b>3</b>	0	66	91	6	1	0,250	2
<b>4</b>	1	79	104	13	12	0,125	2
<b>5</b>	0	33	39	30	30	0,125	2
<b>6</b>	1	62	87	7	0	0,125	2
<b>7</b>	1	57	74	23	18	0,125	3
<b>8</b>	0	82	106	5	1	0,125	3
<b>9</b>	1	51	62	3	1	0,125	3
<b>10</b>	1	52	68	8	3	0,125	3
<b>11</b>	1	86	109	5	2	0,125	4
<b>12</b>	1	57	72	10	5	0,125	4
<b>13</b>	1	66	100	3	0	0,125	5
<b>14</b>	1	48	77	5	2	0,125	4
<b>15</b>	0	85	115	2	0	0,125	2
<b>16</b>	1	66	93	2	0	0,125	4
<b>17</b>	1	43	53	34	30	0,125	5
<b>18</b>	1	80	114	4	0	0,125	2
<b>19</b>	1	82	108	2	0	0,125	2
<b>20</b>	1	67	88	1	0	0,125	3
<b>21</b>	2	57	68	5	0	0,125	2
<b>22</b>	1	70	84	10	6	0,125	3
<b>23</b>	1	98	117	4	2	0,125	2
<b>24</b>	1	95	136	2	0	0,125	2
<b>25</b>	1	97	130	3	0	0,125	2
<b>26</b>	1	58	68	3	0	0,125	5
<b>R1</b>	0	42	53	15	10	0,125	3
<b>R2</b>	0	65	81	8	2	0,125	2
<b>R3</b>	0	37	50	37	37	0,125	5

Tabela D6 - Valores de TMFP de cada ligante e respetivo esmalte

<b>Esmalte</b>	<b>TMFP (°C)</b>	
	Ligante	Esmalte
<b>1</b>	<3	<0
<b>2</b>	18	<0
<b>3</b>	<3	<0
<b>4</b>	<3	<0
<b>5</b>	<1	<0
<b>6</b>	<3	<0
<b>7</b>	0	<0
<b>8</b>	7	<0
<b>9</b>	<5	<0
<b>10</b>	0	<0
<b>11</b>	10	<0
<b>12</b>	0	<0
<b>13</b>	16	<0
<b>14</b>	17	<0
<b>15</b>	8	<0
<b>16</b>	18	<0,7
<b>17</b>	<5	<0
<b>18</b>	5	<0
<b>19</b>	8	<0
<b>20</b>	23	<4
<b>21</b>	-5	<0
<b>22</b>	0	<0
<b>23</b>	5	<0
<b>24</b>	-	<0
<b>25</b>	-	<0
<b>26</b>	-	<0

Tabela D7 - Valores da variação percentual da perda de brilho e de aumento do índice de amarelecimento dos esmaltes expostos a envelhecimento acelerado durante quatro semanas

<b>Esmalte</b>	<b>Δ perda de brilho a 60° (%)</b>	<b>Δ aumento de índice de amarelecimento (%)</b>
<b>1</b>	18,3	140,8
<b>2</b>	35,5	26,5
<b>3</b>	18,4	13,3
<b>4</b>	34,1	202,4
<b>5</b>	3,4	6,6
<b>6</b>	17,9	40,6
<b>7</b>	31,7	5,4
<b>8</b>	48,8	104,0
<b>9</b>	42,2	11,1
<b>10</b>	30,0	91,2
<b>11</b>	47,4	23,9
<b>12</b>	18,8	93,5
<b>13</b>	25,2	6,9
<b>14</b>	31,6	1,6
<b>15</b>	20,5	78,3
<b>16</b>	40,8	2,6
<b>17</b>	45,5	19,6
<b>18</b>	57,3	185,9
<b>19</b>	25,8	63,3
<b>20</b>	23,0	1,7
<b>21</b>	31,2	31,9
<b>22</b>	36,2	49,5
<b>23</b>	34,3	290,6
<b>R1</b>	26,3	8,1
<b>R2</b>	4,8	13,9
<b>R3</b>	14,4	15,4



Figura D2 - Esmalte 19 na quarta semana de exposição do ensaio de envelhecimento acelerado.

Tabela D8 - Valores da variação percentual da perda de brilho e de aumento do índice de amarelecimento dos esmaltes expostos a envelhecimento acelerado durante seis semanas

<b>Esmalte</b>	<b>Δ perda de brilho a 60° (%)</b>	<b>Δ aumento de índice de amarelecimento (%)</b>
<b>1</b>	25,8	170,4
<b>3</b>	35,5	30,1
<b>5</b>	10,1	17,1
<b>6</b>	36,6	57,7
<b>7</b>	43,4	9,3
<b>8</b>	52,7	150,6
<b>10</b>	36,6	93,0
<b>12</b>	24,8	116,1
<b>13</b>	28,3	3,0
<b>14</b>	38,2	2,2
<b>15</b>	25,1	78,8
<b>16</b>	49,4	3,9
<b>17</b>	52,6	85,9
<b>20</b>	23,3	3,3
<b>R1</b>	27,7	16,8
<b>R2</b>	10,8	20,1
<b>R3</b>	14,3	16,9